

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-183453

(P2003-183453A)

(43) 公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ^(参考)
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	4 J 0 0 2
23/26		23/26	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2001-383285(P2001-383285)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成13年12月17日 (2001.12.17)	(72) 発明者	豊田 英雄 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)
		Fターム(参考)	4J002 B8031 B8051 B8212 B8262 G101 H006 4J039 A001 C006 C007 E036 E048 G002

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体組成物分散体およびその用途

(57) 【要約】

【課題】水性インキおよび油性インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えるようなエチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体、印刷インキ用添加剤を提供すること。

【解決手段】エチレン系重合体組成物水性分散体は、
(A) Mnが400～8,000の範囲にあり、Mw/Mnが3以下であり、結晶化温度と密度の関係が特定の関係を満たすエチレン系重合体と、(B) 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルホン酸塩で変性され、不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量が、KOH滴定換算で、変性重合体1g当たり30～100mg KOHの濃度またはスルホン酸塩の含有量が変性重合体1グラム当たり-SO₃-換算で0.1～50ミリモル当量である変性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) エチレン単重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(Mn)が4000~8,000の範囲にあり、 Mw/Mn が3以下であり、示差走査熱計(DSC)で測定した結晶化温度(Tc(°C)、降温速度2°C/分)と密度勾配管法で測定した密度(D(kg/m³))の関係が下記式(1)

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad \cdots (1)$$

を満たすエチレン系重合体と、(B) エチレン単重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルホン酸塩で変性された変性エチレン系重合体であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性量が、KOH滴定換算で、変性重合体1g当たり30~100mg KOHまたはスルホン酸塩での変性量が、 $-SO_3^-$ 換算で、変性重合体1グラム当たり0.1~50ミリモルである変性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなることを特徴とするエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項2】上記エチレン系重合体(A)が、メタロセ触媒で合成されたことを特徴とする請求項1に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項3】上記エチレン系重合体(A)と上記変性エチレン系重合体(B)との重量比率(A/B)が、95/5~50/50の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項4】上記エチレン系重合体(A)が、密度勾配管法による密度が850~980kg/m³の範囲にあり、エチレン系重合体組成物の粒子の体積平均粒径が0.1~20 μ mの範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項5】請求項1~4のいずれか1項に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【請求項6】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【請求項7】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶剤に分散されてなることを特徴とするエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体。

【請求項8】請求項7に記載のエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン系重合体組成物分散体およびその用途に関し、さらに詳しくは、エチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなるエチレン系重合体組成物水性分散体、該水性分散体からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子が炭化水素溶剤に分散されてなるエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体、該有機溶剤分散体からなる印刷インキ用添加剤に関する。

【0002】

10 【発明の技術的背景】水性インキは、従来段ボール等への印刷インキとして広く使用されてきたが、その主成分となる樹脂だけでは、耐摩耗性が低いため、主にワックス類を添加することで、耐摩耗性を付与してきた。本発明者は、すでにこの用途に、低分子量界面活性剤を含まない低分子量ポリオレフィンの水性分散体を提案している(特公昭58-42207号公報、特開平5-156028号公報参照)。

【0003】しかしながら、近年、オフセット輪転インキに見られるように、印刷物を高温で乾燥する方法が広まってきている。一方、耐摩耗性を発現させるには、ワックスはより軟質系の方がインキ層の表面でつぶれやすく、性能も良い。従来主に使用されてきたワックス類の水性分散体では、ワックスの軟質化により、ワックスのタック性増加による耐ブロッキング不足が発生するため、高温下での乾燥後には十分な耐摩耗性と耐ブロッキング性を合わせて発現させることが要望されている。

【0004】一方、油性印刷インキは、環境問題による溶剤使用規制から、ワックスの分散溶剤もアルコールや酢酸エチル、脂肪族炭化水素のようなトルエンを含まない有機溶剤が用いられることもある。しかし、ワックスは、一般にこれらの溶剤には溶解しにくい貧溶媒であり、一方で、高温でワックスを可溶させ、冷却条件や更なる貧溶媒の添加によって結晶化品を得る、いわゆる晶析法は困難である。

【0005】

【発明の目的】本発明は、インキに優れた耐摩耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えるような、エチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなるエチレン系重合体組成物水性分散体、水性分散体からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子が炭化水素溶剤に分散されてなるエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体、該有機溶剤分散体からなる印刷インキ用添加剤を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明により下記のよなエチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体および印刷インキ用添加剤が提供される。

(1) (A) エチレン単重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体であって、ゲルパーミエーションクロ

マトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（ M_n ）が400～8,000の範囲にあり、 M_w/M_n が3以下であり、示差走査熱量計（DSC）で測定した結晶化温度（ T_c （℃））、降温速度2℃/分）と密度勾配管法で測定した密度（ D （ kg/m^3 ））の関係が下記式（1）

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad \cdots (1)$$

を満たすエチレン系重合体と、（B）エチレン単独重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルホン酸塩で変性された変性エチレン系重合体であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性量が、KOH滴定換算で、変性重合体1g当たり30～100mg KOHまたはスルホン酸塩での変性量が、 $-SO_3^-$ 換算で、変性重合体1g当たり0.1～50ミリモルである変性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなるエチレン系重合体組成物水性分散体。

（2）上記エチレン系重合体（A）が、メタロセン触媒で合成されたものである（1）に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

（3）上記エチレン系重合体（A）と上記変性エチレン系重合体（B）との重量比率（A/B）が、95/5～50/50の範囲にある（1）または（2）に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

（4）上記エチレン系重合体（A）が、密度勾配管法による密度が850～920 kg/m^3 の範囲にあり、エチレン系重合体組成物の粒子の体積平均粒径が0.1～20 μm の範囲にある（1）～（3）のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

（5）（1）～（4）のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物水性分散体からなる印刷インキ用添加剤。

（6）（1）～（4）のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子からなる印刷インキ用添加剤。

（7）（1）～（4）のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶剤に分散されてなるエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体。

（8）（7）に記載のエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【0007】

【発明の具体的な説明】以下に本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体および印刷インキ用添加剤について具体的に説明する。本発明のエチレン系重合体組成物水性分散体は、（A）エチレン系重合体と、（B）変性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなる。

【0008】まず、本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体に用いられる、（A）エチレン系重合体および（B）変性エチレン系重合体について説明する。

（A）エチレン系重合体

本発明で使用されるエチレン系重合体（A）は、エチレン単独重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体である。

【0009】ここで α -オレフィンとしては、炭素原子数3のプロペン、炭素原子数4の1-ブテン、炭素原子数5の1-ペンテン、炭素原子数6の1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、炭素原子数8の1-オクテンなどが挙げられ、好ましくは、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。エチレン系重合体（A）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（ M_n ）が400～8,000、好ましくは1000～8000、より好ましくは2000～5000の範囲にある。

【0010】数平均分子量（ M_n ）が上記範囲内にあると、組成物を水に分散すると共に乳化し易く、かつ小粒径に分散し易い傾向がある。エチレン系重合体（A）は、 M_w/M_n が3以下、好ましくは2.9以下、より好ましくは2.8以下である。 M_w/M_n が上記範囲内にあると、ローテール成分およびハイテール成分が少なくなるので、乳化時の分散性が向上し、より均一な分散体ができる傾向がある。

【0011】エチレン系重合体（A）は、示差走査熱量計（DSC）で測定した結晶化温度（ T_c （℃））、降温速度2℃/分）と密度勾配管法で測定した密度（ D （ kg/m^3 ））の関係が下記式（1）

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad \cdots (1)$$

好ましくは

$$0.501 \times D - 366.5 \geq T_c \quad \cdots (1a)$$

より好ましくは

$$0.501 \times D - 367 \geq T_c \quad \cdots (1b)$$

を満たす結晶化温度と密度の関係が上記式を満たすと、モノマー組成分布の狭いエチレン系重合体となるので、より低タック性となる傾向がある。

【0012】このようなエチレン系重合体（A）は、低分子量で低結晶成分が少ない、言い換えれば、コモノ一組成の分布が狭いため低タック性をもつ。本発明で用いられるエチレン系重合体（A）は、例えば以下のような触媒の存在下に、エチレンを単独重合するか、またはエチレンと α -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。

【0013】エチレン系重合体（A）を得るための触媒としては、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とからなるメタロセン系触媒などの均一系触媒が挙げられる。バナジウム系触媒およびメタロセン系触媒は、公知であり例えば以下のようなものである。

【0014】（可溶性バナジウム化合物）バナジウム系

触媒を形成する可溶性バナジウム化合物としては、下記式(2)または(3)で表されるバナジウム化合物などが挙げられる。



式中、R¹は炭化水素基、X¹はハロゲン原子である。

【0015】a、b、cおよびdはそれぞれ0≤a≤3、0≤b≤3、2≤a+b≤3、0≤c≤4、0≤d≤4、3≤c+d≤4を満たす数である。なお、可溶性バナジウム化合物としては、電子供与体を接触させて得られる可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を用いることもできる。

(有機アルミニウム化合物)バナジウム系触媒を形成する有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のA1-炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式(4)で表される有機アルミニウム化合物、



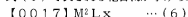
(式中、R¹およびR²は互いに同一でも異なるいてもよく、炭素原子を通常1〜15個、好ましくは1〜4個含む炭化水素基である。X²はハロゲン原子である。mは0≤m≤3、nは0≤n≤3、pは0≤p≤3、qは0≤q≤3を満たす数であって、しかもm+n+p+q=3である。)

下記一般式(5)で表される第1属金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などが挙げられる。



(式中、M¹はLi、NaまたはKであり、R²は前記一般式(4)のR²と同じである。)

(メタロセン化合物)メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式(6)で表される化合物が挙げられる。



ここで、M²は周期表第4族から選ばれる遷移金属、xは遷移金属M²の原子価、Lは配位子である。M²で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。Lは遷移金属M²に配位する配位子であって、そのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

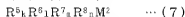
【0018】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子Lとしては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-または1-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルペンシルシクロペンタジエニル

基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデンリル基、4,5,6,7-テトラヒドリンデンリル基、フルオレンリル基などが挙げられる。このシクロペンタジエニル骨格を有する基の水素は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0019】前記のメタロセン化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0020】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子(シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子)としては、炭素原子数1〜12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(−SO₃R⁴)、ハロゲン原子または水素原子(ここで、R⁴はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。)などが挙げられる。

【0021】(メタロセン化合物の例-1)上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(7)で表される。



ここで、M²は周期表第4族から選ばれる遷移金属、R⁵はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基(配位子)である。kは1以上の整数であり、k+1+m+n=4である。

【0022】M²がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロロドメノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロロド、ビス(1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロロドなど。

【0023】前記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位置換シクロペンタジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式(7)において、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸の少なくとも2個、例えばR⁵およびR⁶がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シ

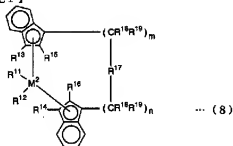
リレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このときR⁷およびR⁸は、それぞれ独立に、前述したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

【0024】このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス（インデンル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデンル）ジルコニウムジクロロド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニールフルオレニル）ジルコニウムジクロロド、ジフェニルシリレンビス（インデンル）ジルコニウムジクロロド、メチルフェニルシリレンビス（インデンル）ジルコニウムジクロロドなどが挙げられる。

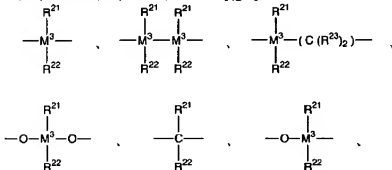
【0025】(メタロセン化合物の例-2) また別のメタロセン化合物の例としては、下記一般式(8)で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0026】

【化1】



【0027】ここで、 M^2 は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム*30



【0032】 $=BR^{21}$, $=AlR^{21}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $=SO_2$, $=NR^{21}$, $=CO$, $=PR^{21}$, $=P(O)R^{21}$ など。M²¹はケイ素、ゲルマニウムまたは珪、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。ここで、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は互いに同一でも異なるいてもよく、水素原子；ハロゲン原子；炭素原子数1〜10のアルキル基；炭素原子数1〜10のフルオロアルキル基；炭素原子数6〜11のアリール基；炭素原子数6〜10のフルオロアリール基；炭素5〜

* が割けられる。R¹¹およびR¹²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のアリール基；炭素原子数6～10のシリル基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～4.0のアリールアルキル基；炭素原子数7～4.0のアルキルアリール基；炭素原子数8～4.0のアリアルアルキル基；またはハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子である。

10 【0028】 R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基；炭素原子数6~10のアール基； $-N(R^{20})_2$ 、 $-SR^{20}$ 、 $-OSi(R^{20})_3$ 、 $-Si(R^{20})_3$ または $-P(R^{20})_3$ 基である。ここで、 R^{20} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数1~10、好ましくは1~3のアールキル基；または炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアール基である。 R^{13} および R^{14} は、特に水素原子であることが好ましい。

20 【0029】R¹⁵およびR¹⁶は、水素原子を除きR¹²およびR¹⁴と同じであって、互いに同じとも異なってもよく、好ましくは同じである。R¹⁵およびR¹⁶は、好ましくはハロゲン化されているよい炭素原子数1~4のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチル等が挙げられ、特にメチルが好ましい。

【0030】上記一般式(8)において、 R^{17} は次の群から選ばれる。

【0031】

【化2】

※素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40アリールアルキル基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；または炭素原子数7～40のアルキルアリール基である。

「 R^{21} と R^{22} 」または「 R^{21} と R^{23} 」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。

【0033】また、 R^{17} は、 $=CR^{21}R^{22}$ 、 $=SiR^{21}R^{22}$ 、 $=GeR^{21}R^{22}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=P$

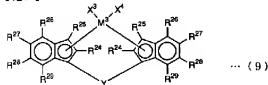
R²¹または=P(O)R²¹であることが好ましい。R¹⁸およびR¹⁹は互いに同一でも異なってもよく、R²¹と同じものが挙げられる。mおよびnは互いに同一でも異なってもよく、それぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である。

【0034】上記一般式(8)で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。rac-エチレン(2-メチル-1-インデンリル)²-ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデンリル)²-ジルコニウム-ジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平4-268307号公報に記載の方法で製造することができる。

【0035】(メタロセン化合物の例-3) また、メタロセン化合物としては、下記一般式(9)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0036】

【化3】



【0037】式中、M²は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。R²⁴およびR²⁵は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。

【0038】R²⁴は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1~3*

*のアルキル基であることが好ましい。R²⁵は水素または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。R²⁶、R²⁷、R²⁸およびR²⁹は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。R²⁸とR²⁷、R²⁷とR²⁸、R²⁸とR²⁹のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒に、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なおR²⁹が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

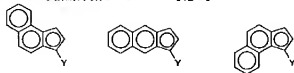
【0039】X³およびX⁴は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化

20 水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示すYは、炭素原子数1~20の2個の炭化水素基、炭素原子数1~20の2個のハロゲン化炭化水素基、2個のケイ素含有基、2個のゲルマニウム含有基、2個のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N-R³⁰-、-P(R³⁰)-、-P(O)(R³⁰)-、-BR³⁰-または-A1R³⁰-（ただし、R³⁰は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

【0040】前記の式において、R²⁶とR²⁷、R²⁷とR²⁸、R²⁸とR²⁹のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、M²に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

【0041】

【化4】



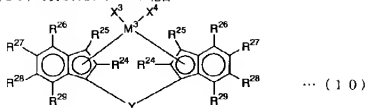
【0042】(式中、Yは前式に示したものと同じである。)

(メタロセン化合物の例-4) メタロセン化合物としては、また下記一般式(10)で表されるメタロセン化合物※

40 ※物を用いることもできる。

【0043】

【化5】



【0044】式中、 M^3 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は、上記一般式(9)で使われたものと同じである。 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} のうち、 R^{26} を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、 R^{26} と R^{28} 、または R^{28} と R^{29} がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 R^{24} 、 R^{25} で例示した置換基が挙げられる。

【0045】 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。また R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記 R^{24} および R^{25} と同様のものが挙げられる。

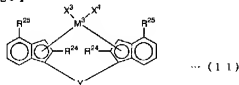
【0046】 X^3 、 X^4 およびYとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記一般式(10)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。rac-ジメチルシリレンービス(4,7-ジメチル-1-インデンリル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2,4,7-トリメチル-1-インデンリル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2,4,6-トリメチル-1-インデンリル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0047】これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-5)メタロセン化合物として、下記一般式(11)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

【0048】

【化6】



【0049】式中、 M^3 、 R^{24} 、 X^3 、 X^4 およびYは、上記一般式(9)で説明したと同じ原子または基が挙げられる。 R^{24} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1~4のアルキル基であることが好ましい。 R^{25} は、炭素原子数6~16のアリール基を示す。 R^{26} はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基または炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基で置換されてい

もよい。

【0050】 X^3 および X^4 としては、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。上記一般式(11)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。rac-ジメチルシリレンービス(4-フェニル-1-インデンリル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデンリル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデンリル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデンリル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタン金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0051】(メタロセン化合物の例-6)またメタロセン化合物として、下記一般式(12)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

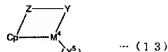
LaM⁴X⁵ ... (12)

ここで、 M^4 は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。Laは非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^4 活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。 X^5 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下の炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

【0052】この化合物の中では、次式で示される化合物が好ましい。

【0053】

【化7】

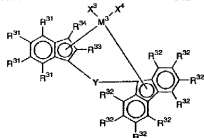


【0054】 M^4 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。 X^5 は上記一般式(12)で説明したものと同様である。Cpは M^4 に π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期表第4族の元素(例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)である。

【0055】Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、ZとYとで縮合環を形成していてもよい。このような式で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。(ジメチル(ヒープチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、((ヒープチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタ

ンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることできる。

【0056】(メタロセン化合物の例-7) またメタロセ



… (14)

【0058】M³は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³¹は互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数11~20のアリール基、炭素原子数12~40のアリールアルキル基、炭素原子数13~40のアリールアルケニル基、炭素原子数12~40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、またはR³¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、R³¹により形成される環はR³¹が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4~20である。

【0059】アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成しているR³¹以外のR³¹は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基またはケイ素含有基である。R³²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0060】また、R³²で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成しているもよい。この場合、R³²により形成される環はR³²が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4~20であり、芳香族環、脂肪族環を形成しているR³²以外のR³²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0061】なお、R³²で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が9式のような構造になる態様も含まれる。

*セシ化合物としては、下記一般式(14)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

【0057】

【化8】

*【0062】

【化9】



20 【0063】R³²は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1~3の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基としてR³²を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例としてあげられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。また、R³¹とR³²は、互いに同一でも異なってもよい。

30 【0064】R³³およびR³⁴は互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、R³³およびR³⁴は、少なくとも一方が炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。

40 【0065】X³およびX⁴は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX³とX⁴とから形成された共役ジエン残基である。X³とX⁴とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数1~10の炭化水素基で置換されているもよい。

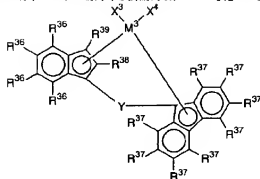
【0066】X³およびX⁴としては、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基またはイオウ含有基であ

※50

15

ることが好ましい。Yは、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR³⁵-、-P(R³⁵)-、-P(O)(R³⁵)-、-BR³⁵-または-A1R³⁵-（ただし、R³⁵は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

【0067】これらの2価の基のうちでも、-Y-の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、R³⁵は、ハロゲン原子、炭素原子数*



16

* 1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基である。Yは、炭素原子数1~5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

【0068】（メタロセン化合物の例-8）またメタロセン化合物としては、下記一般式（15）で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0069】

【化10】

… (15)

【0070】式中、M³は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³⁵は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基およびアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0071】これらのうちR³⁵は、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピルの炭素原子数1~3の炭化水素基、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。R³⁷は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換されていてもよい。

【0072】これらのうちR³⁷は、水素原子またはアル

※キル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、tert-ブチルの炭素原子数1~4の炭化水素基であることが好ましい。また、前記R³⁵とR³⁷は、互いに同一でも異なってもよい。R³⁵およびR³⁷は、いずれか一方が炭素原子数1~5のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0073】これらのうち、R³⁵およびR³⁷は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1~3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。X³およびX⁴は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX³とX⁴とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。

【0074】Yは、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁴⁰-、-P(R⁴⁰)-、-P(O)(R⁴⁰)-、-BR⁴⁰-または-A1R⁴⁰-（ただし、R⁴⁰は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭

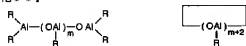
化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

【0075】これらのうちYは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。以上に説明したメタロセン化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

【0076】(有機アルミニウムオキシ化合物)有機アルミニウムオキシ化合物は、公知のアルミノオキシサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。このような公知のアルミノオキシサンは、具体的に示すは次式で表される。

【0077】

【化11】



【0078】ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。アルミノオキシサンは式(OAl(R'))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R''))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R'およびR''はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R'およびR''は相異なる基を表す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

【0079】(イオン化イオン性化合物)イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化合物、イオン性化合物と称される場合もある)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有しているもよいフェニル基またはフッ素である。)で表される化合物が挙げられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0080】前記イオン性化合物としては、トリアルキ

ル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフィニウム塩などが挙げられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0081】前記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げすることもできる。前記ボラン化合物としては、デカボラン(9);ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0082】前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(9)、1,3-ジカルバノナボラン(8)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。このようなイオン化イオン性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物およびイオン化イオン性化合物は、前記担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0083】またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とともに、前記した有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

(重合)本発明で用いられるエチレン系重合体(A)

は、上記バナジウム系触媒またはメタロセン系触媒の存在下に、エチレンを通常液相で単独重合するか、またはエチレン、α-オレフィン、および必要により共重合する他のモノマーを共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、α-オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

【0084】重合方法は、エチレン系重合体(A)がヘキサン等の溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合、溶剤を用いないで重合する気相重合、そして140℃以上の重合温度で、エチレン系重合体(A)が

溶剤と共存または単独で溶融した状態で重合する溶液重合が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。

【0085】重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。重合をバッチ法で実施するに際しては、前記の触媒成分は次に説明する濃度下で用いられる。バナジウム系触媒が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物の濃度は、通常0.01～5ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは0.05～3ミリモル/リットルである。可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは1～7倍、さらに好ましくは1～5倍の濃度で供給されることが望ましい。また有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子のモル比（A1/V）で、2以上、好ましくは2～5、さらに好ましくは3～20の量で供給される。

【0086】可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物は、通常前記炭化水素溶媒および/または液状のモノマーで希釈して供給される。この際、可溶性バナジウム化合物は前記の濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調整して重合系内に供給されることが望ましい。

【0087】またメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常0.0005～0.1ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは0.0001～0.05ミリモル/リットルである。また有機アルミニウム化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比（A1/遷移金属）で、1～1000、好ましくは10～5000の量で供給される。

【0088】イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物）で表して、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常約0～5ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは約0～2ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。

【0089】前記バナジウム系触媒の存在下に重合させる場合には、重合反応は、通常温度が-50～+100℃、好ましくは-30～+80℃、さらに好ましくは-20～+60℃で、圧力が0を超えて4.9MPa（50kgf/cm²、ゲージ圧）以下、好ましくは0を超えて2.0MPa（20kgf/cm²、ゲージ圧）以下の条件下に行われる。

【0090】前記メタロセン触媒の存在下に重合させる場合には、重合反応は、通常温度が-20～+180℃、好ましくは0～170℃、さらに好ましくは80～

170℃で、圧力が0を超えて7.8MPa（80kgf/cm²、ゲージ圧）以下、好ましくは0を超えて4.9MPa（50kgf/cm²、ゲージ圧）以下の条件下に行われる。

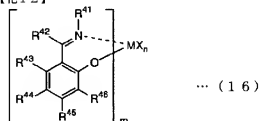
【0091】重合に際して、エチレンおよび必要に応じて用いられるα-オレフィン、前記した特定組成のエチレン系重合体（A）が得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理すると、本発明に係るエチレン系重合体（A）が得られる。

【0092】エチレン系重合体（A）の合成方法として、上記メタロセン触媒以外に各種錯体触媒を用いる方法が挙げられ、一例として特開2001-27311号公報記載の錯体化合物を用いた重合方法が挙げられる。具体的には、下記一般式（16）で表される錯体化合物と、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物および一般式（16）で表される錯体化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒により、エチレンを単独重合するか、またはエチレンとα-オレフィンとを共重合する。

【0093】（錯体化合物）

【0094】

【化12】



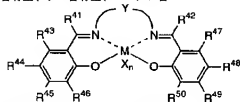
【0095】（なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもいなくてもよい。）

一般式（16）中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子（3族にはランタノイドも含まれる）を示し、好ましくは3～9族（3族にはランタノイドも含まれる）の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金属原子であり、さらに好ましくは4族または5族の金属原子であり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0096】mは、1～6、好ましくは1～4の整数を示す。R⁴¹～R⁴⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環系化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0097】なお、 R^{41} は水素以外の置換基であることが好ましい。 $R^{41} \sim R^{46}$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。また、 m が2以上の場合には、1つの配位子に属する $R^{41} \sim R^{46}$ と他の配位子に属する $R^{41} \sim R^{46}$ とが連結されていてもよい。さらに、 m が2以上の場合には R^{41} 同士、 R^{42} 同士、 R^{43} 同士、 R^{44} 同士、 R^{45} 同士、 R^{46} 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0098】 n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含*



… (16 a)

【0102】式中、 M は周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $R^{41} \sim R^{50}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合には、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよく、 Y は、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび酸素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2個の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素数3個以上からなる基である。 n が2以上の場合、2個以上の X が互いに連結して形成する環は、芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。

【0103】上記一般式(16a)で表される錯体化合物の具体的な例は、特開2001-2731号公報の段落番号【0085】ないし【0087】に示されている。有機金属化合物としては、好ましくは上記有機アルミニウム化合物が用いられる。有機金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせ用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物としては、上記有機アルミニウ*

*有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 n が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0099】なお、 n が2以上の場合には、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。このような、上記一般式(16)で表される錯体化合物の具体的な例は、特開2001-2731号公報の段落番号【0065】～【0076】に示されている。

【0100】また、一般式(16)で表される錯体化合物としては、下記一般式(16a)で表される錯体化合物がある。

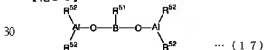
【0101】

【化13】

※ムオキシ化合物が用いられる。また、有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(17)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を用いることもできる。

【0104】

【化14】



… (17)

【0105】式中、 R^{51} は炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。 R^{52} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0106】上記一般式(16)で表される錯体化合物と反応してイオン対を形成する化合物としては、上記イオン性化合物が挙げられる。イオン性化合物は、1種単独または2種以上組み合わせ用いられる。

(重合) 重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエ

ン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることであり、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0107】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、錯体化合物は通常 10^{-12} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ～ 10^{-5} モルになるような量で用いられる。有機金属化合物は、有機金属化合物と、錯体化合物の遷移金属原子 (M) とのモル比 (有機金属化合物/M) が、通常 $0.01 \sim 100.000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50.000$ となるような量で用いられる。

【0108】有機アルミニウムオキシ化合物は、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子と、錯体化合物中の遷移金属原子 (M) とのモル比 (A1/M) が、通常 $10 \sim 500.000$ 、好ましくは $20 \sim 100.000$ となるような量で用いられる。イオン化イオン性化合物は、イオン化イオン性化合物と、錯体化合物中の遷移金属原子 (M) とのモル比 (イオン化イオン性化合物/M) が、通常 $1 \sim 20$ 、好ましくは $1 \sim 10$ となるような量で用いられる。

【0109】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200$ °C、好ましくは $0 \sim 170$ °C の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 9.8 \text{ MPa}$ (100 kg/cm^2 、ゲージ圧)、好ましくは常圧 $\sim 4.9 \text{ MPa}$ (50 kg/cm^2 、ゲージ圧) の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0110】この方法により、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含むエチレン系重合体が得られ、このエチレン系重合体は、変性エチレン系重合体 (B) の $-SO_3-$ の付与体としても使用可能である。

(B) 変性エチレン系重合体

変性エチレン系重合体 (B) は、エチレン単独重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルホン酸塩で変性された変性エチレン系重合体である。

【0111】変性エチレン系重合体 (B) の調製に用いられる、エチレン単独重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体 (以下「原料エチレン系重合体」ともいう。) としては、例えば上記エチレン系重合体 (A) が挙げられる。変性エチレン系重合体 (B) は、従来公知の方法で調製することができ、例えば (i) 原料エチレン系重合体と、(ii) 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルホン酸塩とを、(iii) 有機過酸化剤などの重合開始剤の存在下に溶剤中にて、または (i) エチレン系重合体と、(ii) 不飽和カルボン酸も

しくはその誘導体またはスルホン酸塩とを有機溶媒に溶解した溶液中で (iii) 有機過酸化剤などの重合開始剤の存在下に混練することにより得られる。

【0112】変性エチレン系重合体 (B) の変性に用いられる不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-sec-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-2-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸-2-クロロフェニル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸-3-メトキシブチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸-2,2,2-トリフルオロエチルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-2-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸イソヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2-クロロヘキシル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸-2-ヘキシルエチル、メタクリル酸-2,2,2-トリフルオロエチル等のメタクリル酸エステル類；マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル類；フマル酸エチル、フマル酸ブチル、フマル酸ジブチル等のフマル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、ナジック酸、メチルヘキサヒドロクロトン酸等のジカルボン酸類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジック酸などの無水物などが挙げられる。

【0113】変性エチレン系重合体 (B) は、不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性量が、 KOH 滴定換算で、重合体 1 g 当たり $3.0 \sim 100 \text{ mg KOH}$ であることが好ましく、 $3.0 \sim 60 \text{ mg KOH}$ であることがさらに好ましい。不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性量が上記範囲内にあると、水性分散体から得られる微粒子の吸着性が適度であり、耐水性、耐油性に優れた傾向がある。また、水添加後の収率が十分であり、水性分散体が高収率で得られる傾向がある。

【0114】スルホン酸塩で変性されている場合は、変性量が重合体 1 g 当たり $0.1 \sim 100 \text{ ミリモル}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \text{ ミリモル}$ であることがさらに好ましい。スルホン酸塩での変性量が上記範囲内にあると、未乳化物が発生し難く、かつ乳化物以外にスルホン酸塩の凝集物が発生し難くなる傾向がある。

【0115】エチレン系重合体組成物水性分散体の調製

方法

本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体は、例えば上記エチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)とから得られるエチレン系重合体組成物を水に分散させることにより調整することができる。具体的には、まずエチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)とを溶融混練する。この際、エチレン系重合体(A)は、95/5〜50/50であることが好ましく、90/10〜60/40であることがさらに好ましい。

【0116】溶融混練の際の温度は、エチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)のうち高いものの方の融点以上、好ましくは溶融粘度が 10^6 poise以下になる温度以上である。次に、溶融混練物に水を添加し、樹脂温度が分散粒子となるように樹脂が溶融状態のまま樹脂と水とを混練を行うことにより、溶融した樹脂を水性分散体に転相させることができる。この工程で後述するような塩基性物質、界面活性剤を添加することができる。

【0117】水は、エチレン系重合体組成物水性分散体全体に対して、1〜40重量%、好ましくは15〜30重量%となるような量で添加することが好ましい。塩基性物質は、そのまま添加したり、水溶液として添加したりすることができるが、上記水に溶解して用いることが好ましい。塩基性物質の添加量は、通常変性エチレン系重合体を中和するのに必要な量である。

【0118】エチレン系重合体組成物水性分散体の分散粒子の体積50%平均粒径は、0.1〜10 μ mであることが好ましく、0.2〜5 μ mであることがさらに好ましい。このようにして得られたエチレン系重合体組成物水性分散体は、固形分が60重量%以上であり、70重量%以上であることが好ましい。このような高固形分のエチレン系重合体組成物水性分散体は、見かけ上固体であり、水を加えることによって固形分が微細粒子として水中に均一に分散するものであることが好ましい。

【0119】本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体は、種々の用途に用いることができるが、印刷インキ用添加剤、特に水性インキ用添加剤として好適に用いることができ、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を有することができる。高固形分のエチレン系重合体組成物水性分散体は、必要に応じて、水または塩基性水溶液等(温水含む)を加え攪拌することにより、流動性のある液状の水性分散体となる。このように、高固形分のエチレン系重合体組成物水性分散体をさらに水中に均一に微細分散することにより、固形分濃度、粘度、pH等の流動性を幅広く調整することが可能となり、広範囲のインキへの添加が可能となる。このように、固形分濃度、粘度、pH等の調整されたエチレン系重合体組成物水性分散体もまた、インキ

に優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を有することができる。

【0120】(塩基性物質)塩基性物質としては、水中で塩基として作用する以下の物質、例えば、アルカリ金属;アルカリ土類金属;アンモニア;アミン;アルカリ金属の酸化物、水酸化物、弱酸塩または水素化物;アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドなどが挙げられる。さらに具体的には、アルカリ金属としてはナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としてはカルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、アミンとしてはヒドロキシアル、ヒドラルジンの無機アミン、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシルアミンなどが挙げられ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、弱酸塩または水素化物としては酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムなどが挙げられ、アンモニアおよびアミンの化合物としては例えば水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムとヒドロキシドなどの四級アンモニウム化合物、ヒドラルジン水和物などが挙げられる。

【0121】(界面活性剤)本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体では、必要に応じて界面活性剤が併用される。変性エチレン系重合体(B)がカルボニルまたはその誘導体で変性されたものである場合は、ノニオン系界面活性剤が適し、変性エチレン系重合体(B)がスルホン酸で変性されたものである場合は、アニオン系界面活性剤が適する。界面活性剤を用いることによりエチレン系重合体組成物の水分散性を向上させることができる。

【0122】ノニオン界面活性剤としては、親水性・親油性バランス(HLB)の低いもの、好ましくはHLBが12以下、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは5〜10の範囲のものが用いられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸ショ糖エステル、アルキロールアミド、ポリオキシアルキレンプロパクトポリマーなどの内で、HLBが上記範囲内にある界面活性剤が用いられる。これらのノニオン界面活性剤では一般に、ポリオキシエチレン単位の含有量が減少するとHLBが低下するので、エチレンオキサイドの付加モ

ル数を調節することにより、所望のHLBのノニオン界面活性剤が得られる。ノニオン系界面活性剤の添加量は、変性エチレン系重合体当たり0.1～10重量%、好ましくは0.3～2.0重量%の範囲が望ましい。

【0123】アニオン系界面活性剤としては、例えば第1級高級脂肪酸塩、第2級高級脂肪酸塩、第1級高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルジスルホン酸塩、スルホン酸化高級脂肪酸塩、高級脂肪酸硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのアルキル化硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸塩塩基性物質と反応してアニオン界面活性剤となったものなりかなものでもよい。これらの界面活性剤のより具体的な化合物名は、例えば瓶口博著「合成界面活性剤」（昭和41、三共出版）に示されている。これらの中でもアルキルベンゼンスルホン酸塩が特に好適であり、より具体的にはデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

【0124】このような界面活性剤を含有する方法として、エチレン系重合体（A）と変性エチレン系重合体（B）とともに原料として配合してもよいし、予め水溶液としておき、溶液混練時に添加してもよい。また含有量としては、エチレン系重合体組成物水性分散体に対して10重量%以下が好ましく、3重量%以下がさらに好ましい。界面活性剤を10重量%を超える量で含有すると、水性分散体から得られる微粒子の吸湿性が高く、耐水性、耐候性などが低下することがある。

【0125】エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体本発明に係るエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体は、上記エチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶剤に分散されてなる。このようなエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体は、例えば上記エチレン系重合体組成物水性分散体から水を除去して得られる粒子を炭化水素溶剤に再分散することにより調整することができる。

【0126】具体的には、まず上記エチレン系重合体組成物水性分散体の調整に使用した塩基性物質を中和させるに必要な量の酸を添加することにより、分散しているエチレン系重合体組成物の粒子を凝集させる。水性分散体に酸を添加すると、カルボキシルアニオンの対イオンとなっている塩基が酸で中和され、カルボキシル基は、電離度の小さい水素イオン型となる。このため、エチレン系重合体組成物の粒子は、水中における自己乳化性または自己分散性が大幅に減少し、凝集する。

【0127】中和に用いられる酸としては、例えば硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸または各種スルホン酸などの有機酸が用いられる。このような酸を用いると、中和反応の結果形成される塩は水溶性を示す。中

和に用いられる酸は、水相のpHが通常6以下、好ましくは2～4となるような量で用いられる。中和時における水性分散体の温度は、通常室温程度であり、所望により60℃程度まで加温してもよい。また、水性分散液の濃度は、操作性を考慮すると、5～50重量%の範囲が好ましい。

【0128】次に、このように凝集したエチレン系重合体組成物の粒子と水とを分離する。分離方法は、特に限定されないが、例えばフィルター過、遠心分離、浮上分離などの方法が用いられる。なお、フィルターを備えた遠心分離装置を用いれば、水の除去操作と、ウエットケーキの親水性溶媒による後述するような洗浄操作とを同一装置で効率的に行うことができる。

【0129】エチレン系重合体組成物の粒子と水とを分離することにより得られた凝集物のウエットケーキを、乾燥しないうちに親水性溶媒で洗浄することにより、ウエットケーキ中に残存する水分を親水性溶媒で溶解して除去する。このように、ウエットケーキを親水性溶媒で洗浄することにより、残存する水分のほとんどを除去できる。そして、このように親水性溶媒で洗浄することによって、ウエットケーキが乾燥状態になることはない。従って、エチレン系重合体組成物が本来有している親油性が損なわれることなく、エチレン系重合体組成物の粒子は、有機溶媒に対する微粒子の再分散性が低下することはない。

【0130】ここで親水性溶媒としては、水および再分散剤となる炭化水素系有機溶剤の両者に各々常温で10重量%以上溶解する溶媒が用いられる。このような親水性溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類が好ましく用いられる。なお後述する再分散に用いられる炭化水素溶媒が親水性溶媒であるときには、上記ウエットケーキの洗浄に、再分散に用いられる炭化水素溶媒を用いることもできる。親水性溶媒は、ウエットケーキ中の微粒子と同重量もしくはそれ以上の量で用いられる。

【0131】続いて、親水性溶媒で洗浄されたウエットケーキを炭化水素溶媒中に再分散させる。炭化水素溶媒としては、任意の炭化水素を用いることができるが、例えばグラビアイソキなどの配合剤としてエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体を用いる場合には、トルエン、キシレン、メチルイソブチルトルエン、イソプロピルアルコールなどが好ましく、オフェートインキなどの配合剤として用いる場合には、上記の溶媒よりも高沸点のn-ヘキサン、軽油または軽油の分留溶剤等を用いることが好ましい。

【0132】エチレン系重合体組成物の粒子を炭化水素溶媒に再分散させるには、通常、攪拌装置を用い、10分～300分間攪拌すればよい。特にホモミキサーのような高性能分散装置を用いることにより、再分散より効率的に行うことができる。このように、ウエットケー

キを炭化水素溶媒に再分散させることにより、エチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶媒中に分散した分散体（エチレン系重合体組成物有機溶媒分散体）が得られる。このようにして得られたエチレン系重合体組成物有機溶媒分散体では、水分含有率が2.5重量%以下、好ましくは2重量%以下、特に好ましくは0～1.0重量%の範囲である。

【0133】このエチレン系重合体組成物有機溶媒分散体には、その貯蔵安定性を高めるために、油性高分子重合体または有機ペントナイトのような分散剤または粘度調整剤を配合してもよい。このようなエチレン系重合体組成物有機溶媒分散体は、種々の用途に用いることができるが、特に印刷インキ用添加剤として好適に用いることができ、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。

【0134】また、上記エチレン系重合体組成物の粒子と水とを分離することにより得られた凝集物のウェットケーキ、このウェットケーキを親水性溶媒で洗浄したウェットケーキも、特に印刷インキ用添加剤として好適に用いることができ、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。

インキ用添加剤

本発明に係る印刷インキ用添加剤は、印刷インキの全量に対して、固形分が0.1～1.0重量%、好ましくは0.5～5重量%となるような配合する。

【0135】印刷インキ中の印刷インキ用添加剤に由来する固形分量が上記範囲内にあると、印刷インキは耐磨耗性および耐ブロッキング性のバンスに優れた傾向がある。印刷インキ用添加剤の添加方法としては、従来の印刷インキ製造工程におけるいずれの工程でも添加可能である。すなわち、顔料と印刷インキ用添加剤を共にフニスに分散、混練を行ったものをインキ化してもよく、また分散、混練工程を経たものに印刷インキ用添加剤を混合してインキ化してもよい。

【0136】本発明の製法に利用できる溶融混練手段は公知のいかなる方法を用いてもよいが、好適には、二軸押出機、一軸押出機、ユニーダー、ハンパリーミキサーを例示することができる。また、印刷インキの調製時には、印刷インキ用添加剤とともに、その性能を損なわない範囲で、通常印刷インキに使用することのできる各種部材、例えば、分散剤、乳化剤、界面活性剤、安定化剤、湿潤剤、増粘剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、沈降防止剤、帯電制御剤、帯電防止剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、着色剤、付香剤、粘着防止剤、硬型剤等を併用してもよい。

【0137】印刷インキの主成分となる樹脂については特に限定されるものではないが、通常は、デンプン、デキストリン、アルギン酸塩、セルロースエステル、セルロースエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキ

シド、ポリアクリル酸塩等の水溶性樹脂、セラック、ステレン化セラック、ステレンマレイン酸樹脂、ロジンマレイン酸樹脂、カゼイン及びその誘導体、アクリル系重合体等のコロイドラジエーション、アクリル系樹脂、アクリルステレン系重合樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ステレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、合成ゴムラテックス、ポリウレタン、ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシエステル、ロジンエステル等のエマルジョンを使用する。

【0138】

【発明の効果】本発明に係る、エチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体および印刷インキ用添加剤は、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。

【0139】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。各種の特性値の測定方法は以下の方法で行った。

1. 水性分散体の分散状態
10 100メッシュの金網に分散液を通過させることにより調べた。

2. 水性分散体の粒径(μm)
マイクロトラックHRA(マイクロトラック社製)にて、体積50%平均粒径を測定した。

3. 水性分散体のPH
PHメーター(HORIBA製)により測定した。

4. 水性インキの耐磨耗性評価
水性インキを印刷する基材：Kライナー紙(王子製紙(株)製)

白ライナー紙(セツツ(株)製)
水性インキ：水性ワニス(Joncryl 62; ジョンソンボマー)、顔料分散液(WS RED R-1; 東洋インキ製造)およびバインダー(Joncryl 450)を20:40:40の割合で混合して調製したもの。

【0140】耐磨耗性評価方法：

①上記基材に乾燥膜厚3～4μmとなるようにインキを塗工する

②室温で2日間放置、乾燥する。

③字形耐摩擦試験機H型(テスター産業(株))使用
摩擦紙：CRCボール紙
荷重・摩擦回数：200g×500回

④評価

インキ塗工面を摩擦子に取り付けたボール紙で擦り、インキがボール紙に転写した度合いで、5段階評価を行う。

(良)5-4-3-2-1(悪)

耐ブロッキング性評価方法：

①上記の乾燥後インキ塗工紙の塗工面を内側に2枚を重

ね、ガラス板で挟んで、平滑な台上で荷重10g/cm²となるように分銅を載せる。これを恒温恒温(25℃、50%)中、24時間放置後、2枚の紙を引き離す時の状況を5段階評価する。

【01411】印刷面の状況 (良)5-4-3-2-1 (悪)

【0142】

【製造例1】エチレン系重合体の製造

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 950mlおよびプロペン 50mlを装入し、水素を1.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入した。次いで、系の温度を150℃に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム 0.3ミリモル、トリフェニルカルベナウムテトラキス(ペンダフルオロフェニル)ボレート 0.004ミリモル、(ヒープチルアミド)ジメチル(ネトラメチル- α -5-シクロペンタジエニル)シランチタニジクロライド(シグマアルトリッチ社製)0.02ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm²(ゲージ圧)に保ち、150℃で20分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンおよびプロペンをバージした。得られたポリマー溶液を、100℃減圧下で一晩乾燥した。

【0143】その結果、Mnが2,050であり、プロペン含量が7.3モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が93℃であるエチレン・プロペン共重合体32.5gを得た(この共重合体を「WAX-1」とした。)

【0144】

【製造例2】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン 935mlおよび α -オレフィン成分を1-ブテンとして65ml装入し、水素を1.5kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0145】その結果、Mnが1,900であり、1-ブテン含量が5.6モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が93℃であるエチレン・1-ブテン共重合体37.5gを得た(この共重合体を「WAX2」とした。)

【0146】

【製造例3】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン 920mlおよび α -オレフィン成分を1-ヘキセンとして80ml装入し、水素を2.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0147】その結果、Mnが2,100であり、1-ヘキセン含量が3.4モル%であり、密度が917kg/m³であり、結晶化温度が93℃であるエチレン・1-

-ヘキセン共重合体43.2gを得た(この共重合体を「WAX3」とした。)

【0148】

【製造例4】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン 910mlおよび α -オレフィン成分を4-メチル-1-ペンテンとして90ml装入し、水素を2.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0149】その結果、Mnが2,000であり、4-メチル-1-ペンテン含量が3.7モル%であり、密度が918kg/m³であり、結晶化温度が93℃であるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体41.2gを得た(この共重合体を「WAX4」とした。)

【0150】

【製造例5】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン 935mlおよび α -オレフィン成分を1-ブテンとして65ml装入し、水素を3.5kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0151】その結果、Mnが600であり、1-ブテン含量が5.2モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が92℃であるエチレン・1-ブテン共重合体31.2gを得た(この共重合体を「WAX5」とした。)

【0152】

【製造例6】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン 935mlおよび α -オレフィン成分を1-ブテンとして65ml装入し、水素を1.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0153】その結果、Mnが4,000であり、1-ブテン含量が5.7モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が92℃であるエチレン・1-ブテン共重合体38.8gを得た(この共重合体を「WAX6」とした。)

【0154】

【製造例7】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、プロペンをうけずに、ヘキサン 935mlおよび水素を1.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0155】その結果、Mnが2,000であり、密度が977kg/m³であり、結晶化温度が110℃であるエチレン重合体38.8gを得た(この共重合体を「WAX7」とした。)

【0156】

【比較製造例1】燃焼の測定

内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブ内で、市販の無水塩化マグネシウム 25gをヘキサン 500

m lで懸濁させた。これを30℃に保ち攪拌しながらエタノール 92 m lを1時間で滴下し、さらに1時間反応させた。反応終了後、ジエチルアルミニウムモノクロリド 93 m lを1時間で滴下し、さらに1時間反応させた。反応終了後、四塩化チタン 90 m lを滴下し、反応容器を80℃に昇温して1時間反応させた。

【0157】反応終了後、固体部をデカンテーションにより遊離のチタンが検出されなくなるまでヘキサンで洗浄した。このものをヘキサン懸濁液としてチタン濃度を滴定により定量し、以下の実験に供した。

エチレン系重合体の製造

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 930 m lおよび1-ブテン 70 m lを装入し、水素を20.0 k g/cm² (ゲージ圧)となるまで導入した。次いで、系内の温度を170℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム0.1ミリモル、エチルアルミニウムセスキクロリド0.4ミリモル、前記で得たチタン成分原子換算で0.008ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を40 k g/cm² (ゲージ圧)に保ち、170℃で40分間重合を行った。

【0158】少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンおよび1-ブテンをバージした。得られたポリマー溶液を、100℃減圧下で一晩乾燥した。その結果、Mnが2,000であり、1-ブテン含量が5.4モル%であり、密度が917 k g/m³であり、結晶化温度が101℃であるエチレン・1-ブテン共重合体 129 gを得た(この共重合体を「WAX8」とした。)

【0159】

【比較製造例2】エチレン系重合体の製造

比較製造例1の重合において、ヘキサン850 m lおよびα-オレフィン成分を4-メチル-1-ペンテンとして150 m l装入し、水素を21.0 k g/cm² (ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は比較製造例1と同様に重合を行った。

【0160】その結果、Mnが2,100であり、4-メチル-1-ペンテン含量が3.7モル%であり、密度が919 k g/m³であり、結晶化温度が105℃であるエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体99 gを得た(この共重合体を「WAX9」とした。)

【0161】

【比較製造例3】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、プロパンを用いず、ヘキサン 1000 m lおよび、水素を2.5 k g/cm² (ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0162】その結果、Mnが2,000であり、密度が977 k g/m³であり、結晶化温度が126℃であるエチレン重合体 34.4 gを得た(この共重合体を「WAX10」とした。)

【0163】

【比較製造例4】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン920 m lおよびプロパン80 m l装入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。その結果、Mnが1,800であり、プロパン含量が11.2モル%であり、密度が897 k g/m³であり、結晶化温度が81℃であるエチレン・プロパン共重合体 29.9 gを得た(この共重合体を「WAX11」とした。)

【0164】

【表1】

表 1

	α -イリフィン 種	α -イリフィン 含有量 (mol%)	数平均 分子量 (M_n)	密度 (D) (g/cm^3)	式 (I) の左辺	結晶化 温度 (T_c) ($^{\circ}C$)	
WAX1	ブドウ	7.3	2050	920	94.9	93	製造例1
WAX2	1-ブテン	5.6	1980	920	94.9	93	製造例2
WAX3	1-ヘキセン	3.4	2100	917	93.5	93	製造例3
WAX4	4-ブテン-1- ヘキセン	3.7	2000	918	93.9	93	製造例4
WAX5	1-ブテン	5.2	600	920	94.9	92	製造例5
WAX6	1-ブテン	5.7	4000	920	94.9	92	製造例6
WAX7	無し	0	2000	977	123	110	製造例7
WAX8	1-ブテン	5.4	2000	917	93.5	101	製造 比較例1
WAX9	4-ブテン-1- ヘキセン	3.7	2100	919	94.4	105	製造 比較例2
WAX10	無し	0	2000	977	124.9	126	製造 比較例3
WAX11	ブドウ	11.2	1800	897	83.4	81	製造 比較例4

【0165】

【製造例8】変性エチレン系重合体の製造

分子量が2,200であり、密度が0.92g/cm³であり、内部2重結合を1,000炭素原子当たり0.5個有し、溶解粘度が60cP(160°C)である直鎖状ポリエチレンワックス150gを、攪拌釜を備えた300ccのガラス製容器に入れ、油浴で加熱して溶融させた後、150°Cで窒素ガスをガラス製容器底部から約40リットル/hの流速で30分吹き込んで容器内を窒素置換した。次に、溶融状態の無水マレイン酸25g、ベンゾイルペルオキシド5gを2時間かけて滴下した後、150°Cで1時間反応させた。反応終了後、攪拌下、容器内を5mmHgに減圧して1時間保って、未反応の無水マレイン酸やベンゾイルペルオキシド分解物等の揮発成分を除去してから、生成した無水マレイン酸含有ポリエチレンを容器から取り出した。

【0166】その結果、酸価が60mg KOH/g-変性WAXであり、固有粘度[η]が0.17dl/gであり、融点が110°Cである無水マレイン酸変性ポリエチレンを得た(この変性重合体を「変性WAX1」とした。)

【0167】

【製造例9】変性エチレン系重合体の製造

特開2001-2731号公報の合成例1に記載の方法で製造したポリエチレンオリゴマー([η]:0.11*

*dl/g, Mn:900, Mw/Mn:1.9、1,000炭素当たりのビニル基数:14、6個)10gおよび100mlのヘキサンを、窒素バージ、コンデンサー、空気攪拌機および温度計を備えた500mlの丸底フラスコに装填した。この装填物を攪拌し、53°Cに加熱してポリマーを溶解した。35°Cに冷却後、5.1mlの無水酢酸を、次いで2mlの硫酸を加えた。この反応混合物を攪拌し、35°Cに保ち、15分後に2.5mlの追加の無水酢酸および1mlの追加の硫酸を加えた。この反応混合物を35°Cで合計1時間攪拌し続けた。その後、2mlの水に溶解した4mlのメタノールおよび0.42gのNaOH、並びに1mlのメタノールを加えた。次いで、この反応混合物を一夜放置し、続いてスチームストリッピングし、フード中で一夜乾燥し、60°Cで真空炉乾燥し一定の重量とした。この例で用いたスルホン化剤(及び中和剤)は完全なスルホン化を確保するために実質的に過剰とした。

【0168】その結果、変性量が1mmol/g-変性ワックスであり、固有粘度[η]が0.12dl/gであり、融点が120°Cであるスルホン酸変性ポリエチレンを得た(この変性重合体を「変性WAX2」とした。)

【0169】

【表2】

表 2

	変性糖	変性量	[η] (dl/g)	融点 (℃)	
変性 WAX1	無水マリン酸	酸価=60mgKOH/g	0.17	110	製造例 8
変性 WAX2	-SO ₃ -	1mmol/g-変性ワックス	0.12	120	製造例 9

【0170】

【合成例1】攪拌翼を備えた1リットルのオートクレーブに、WAX1を60g、変性WAX1を140g入れ、140℃で溶融混合した。混合した後、さらに1時間加熱を続け、同時に窒素を10リットル/hの流速で吹き込んでバブリングを行い、溶融混合物を得た。得られた溶融混合物の150℃での揮発分は0.12%であった。

【0171】次に、内容量4リットルの耐圧ホモミキサーに、水1500mlおよび水酸化カリウム8.4gを入れ、140℃に加熱して5000rpmで攪拌しながら前記に得られた溶融混合物をギアポンプで1時間かけて供給した。その後、さらに15分間攪拌後、室温まで冷却して水性分散液を得た。得られた水性分散液中の分散粒子は真球状であり、平均粒子径を測定したところ、0.6μmであった。この水性分散液は1週間静置しても分離が起らなかった。

【0172】

【合成例2～8】WAXおよび変性WAXを表3に示したものとしたこと以外は、合成例1と同じ方法で水性分散液を得た。得られた水性分散液の性状を表3に記した。

【0173】

【比較合成例1～5】WAXおよび変性WAXを表3に示したものとし、耐圧ホモミキサーの回転数を表3に示した値としたこと以外は、合成例1と同じ方法で水性分散液を得た。得られた水性分散液の性状を表3に記した。

【0174】

【表3】

表 3

合 成 例										比 較 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
エチレン系 集合体 (g)	WA1 60	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	WA12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水性分散体 量 (g)	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
耐圧43秒の耐腐蝕 (%)	—	140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水添加量 (m l)	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
水添加量 (g)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
水酸化割合 (%)	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
水性分散体の 体積平均粒径 (μm)	0.6	0.4	0.6	0.6	0.3	3.1	0.7	0.6	0.6	35	40	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

【0175】

【実施例1】合成例1で合成した水性分散体を、前記の水性インキに、固形濃度比で1%添加、攪拌し、試料とした。これを前記の耐摩性評価方法に従い、Kライナーに塗工し、室温2日間で乾燥した後、その耐磨耗性を評価した。結果を表4に記した。

【0176】

【実施例2】乾燥条件を120℃、20分に変更したこと以外は実施例1と同様の評価を行い、耐磨耗性を評価した。結果を表4に記した。

40

*

*【0177】

【実施例3～11】使用する水性分散体、基材を表4に記したように変更したこと以外は、実施例1と同様の評価を行い、耐磨耗性を評価した。結果を表4に記した。

【0178】

【比較例1～6】使用する水性分散体、基材を表4に記したように変更したこと以外は、実施例1と同様の評価を行い、耐磨耗性を評価した。結果を表4に記した。

【0179】

【表4】

表 4

	水性分散体	粒径 (μm)	基材	乾燥条件	耐摩耗性	附着力 [*] 性
実施例 1	合成例 1	0.6	K54付	室温	4~5	5
実施例 2	合成例 1	0.6	K54付	120℃	4~5	5
実施例 3	合成例 1	0.6	白54付	室温	4~5	5
実施例 4	合成例 1	0.6	白54付	120℃	4~5	5
実施例 5	合成例 2	0.4	K54付	室温	4~5	5
実施例 6	合成例 3	0.6	K54付	室温	4~5	5
実施例 7	合成例 4	0.6	K54付	室温	4~5	5
実施例 8	合成例 5	0.3	K54付	室温	4~5	5
実施例 9	合成例 6	3.1	K54付	室温	4~5	5
実施例 10	合成例 7	0.7	K54付	室温	5	5
実施例 11	合成例 8	0.6	K54付	室温	4~5	5
比較例 1	比較合成例 1	35	K54付	室温	1	2
比較例 2	比較合成例 2	40	K54付	室温	1	2
比較例 3	比較合成例 3	0.6	K54付	室温	4	4
比較例 4	比較合成例 3	0.6	K54付	120℃	4	4
比較例 5	比較合成例 4	0.3	K54付	室温	3	4
比較例 6	比較合成例 5	0.3	K54付	室温	4	2

【0180】

【合成例 9】有機溶媒分散体の製造

合成例 1 で得られた水性分散液を、固形分濃度が 10 重量% となるまで蒸留水で希釈し原料とした。原料 200 g を、攪拌羽根が備えた 500 cc ビーカーに入れた。なお、以下の操作中、「部」とは原料中の固形分を 10 重量部とした場合における添加物の重量部の意味である。

【0181】この原料に界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、HLB：7.8）を 0.5 部添加し、10 分間、500 rpm で攪拌した。次いでこの原料に 0.1 N 硫酸を 40 部添加し、10 分間 500 rpm で攪拌して中和した。この中和により重合体*

* 微粒子が凝集した。次に凝集した重合体微粒子をペーパーフィルターを用いて吸引ろ過し、大半の水分を除去し、ウェットケーキを得た。

【0182】このウェットケーキに 500 部のイソプロピルアルコールを加え、フィルター上で攪拌洗浄した後、再度吸引ろ過し、ウェットケーキを得た。このウェットケーキ、120 部の n-デカンを入れたビーカー中に投入し、30 分間 500 rpm で攪拌し、重合体粒子が n-デカンに分散した有機溶媒分散体を得た。得られた分散体を分析したところ、水分含有率は 0.5 重量% であり、固形分は 44 重量% であり、平均分散粒径は 4 μm であり、100 メッシュ金網でろ過したときの残渣は、固形分当たり 0.5 重量% であった。

[JP,2003-183453,A]

Japanese (PDF)

File Wrapper Information

FULL CONTENTS CLAIM + DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL
FIELD EFFECT OF THE INVENTION EXAMPLE

[Translation done.]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (* ** *).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 06/37/46 JST 04/30/2008

Dictionary: Last updated 04/11/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Industrial Products

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) They are ethylene homopolymerization, or ethylene / alpha olefin copolymer. The number average molecular weight (Mn) measured with gel permeation chromatography (GPC) is in the range of 400-8,000. The relation between the crystallization temperature (a part for 2-degree-C/in Tc (degree C) and temperature fall velocity) which Mw/Mn is three or less and was measured with the differential scanning calorimeter (DSC), and the density (D (kg/m³)) measured with the density gradient tube method is the following type (1).

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad (1)$$

The ethylene system polymer composition water dispersing element characterized by water coming to distribute the grains of the ethylene system polymer composition characterized by providing the following ***** ethylene system polymer (B) Ethylene homopolymerization, or ethylene / alpha olefin copolymer is a denaturation ethylene system polymer which denaturalized with unsaturated carboxylic acid, its derivative, or sulfonate. The denaturation ethylene system polymer 30 per 1g of denaturation polymers - 100mgKOH or whose amount of denaturation in sulfonate the amount of denaturation in unsaturated carboxylic acid or its derivative is 0.1 to 50 millimole per 1g of denaturation polymers in -SO₃-conversion at KOH titration conversion

[Claim 2] The ethylene system polymer composition water dispersing element according to claim 1 characterized by compounding the above-

[Translation done.]

mentioned ethylene system polymer (A) with a metallocene catalyst.

[Claim 3] The ethylene system polymer composition water dispersing element according to claim 1 or 2 characterized by the rate (A/B) of a bulk density of the above-mentioned ethylene system polymer (A) and the above-mentioned denaturation ethylene system polymer (B) being in the range of 95 / 5 - 50/50.

[Claim 4] The ethylene system polymer composition water dispersing element according to claim 1 to 3 characterized by for the above-mentioned ethylene system polymer (A) being in the range whose density by a density gradient tube method is 850-980kg/m³, and being in the range whose volume average particle diameter of the grains of an ethylene system polymer composition is 0.1-20 micrometers.

[Claim 5] The additive for printing ink characterized by becoming Claim 1 - any 1 clause of four from the ethylene system polymer composition water dispersing element of a description.

[Claim 6] The additive for printing ink characterized by consisting of grains of an ethylene system polymer composition according to claim 1 to 4.

[Claim 7] The ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element characterized by a hydrocarbon solvent coming to distribute the grains of an ethylene system polymer composition according to claim 1 to 4.

[Claim 8] The additive for printing ink characterized by consisting of an ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element according to claim 7.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an ethylene system polymer composition dispersing element and its use, and is to a pan, The ethylene system polymer composition water dispersing element by which water comes to distribute the grains of an ethylene system polymer composition, The additive for printing ink which consists of this water dispersing element, the additive for printing ink which consists of the above-mentioned grains, and the above-mentioned grains are related with the additive for printing ink which consists of an ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element which a hydrocarbon solvent comes to distribute, and this organic solvent dispersing element.

[0002]

[Background of the Invention] Only by resin used as the principal component, although water-color ink has been conventionally used widely as printing ink to corrugated paper etc., since abrasion resistance is low, it is mainly adding waxes and has given abrasion resistance. this invention person has already proposed the water dispersing element of the low-molecular-weight polyolefine which does not contain a low-molecular-weight surface active agent in this use (refer to JP,S58-42207,B and JP,H5-156028,A).

[0003] However, the method of drying printed matter under high temperature is being circulated so that offset rotation ink may see in recent years. On the other hand, in order to make abrasion resistance discover, the thing of an elasticity system is easilier crushed by the surface of an ink layer, and a wax

is powerful. In the water dispersing element of the waxes mainly used conventionally, to double abrasion resistance and blocking resistance sufficient after drying under high temperature, and to make it discovered by elasticity-ization of a wax, since the shortage of BUROKINGU-proof by the increase in tackiness nature of a wax occurs is demanded.

[0004] On the other hand, the organic solvent with which the distributed solvent of a wax does not contain toluene like an alcohol, ethyl acetate, and aliphatic hydrocarbon, either may be used from solvent use regulation according [oily printing ink] to an environmental problem. However, a wax is a poor solvent which is generally hard to dissolve in these solvents, it is one side, and what is called the crystallization method for carrying out meltable [of the wax] at high temperature, and obtaining a crystallization article by addition of cooling conditions or the further poor solvent is difficult.

[0005] [Objects of the Invention] This invention is abrasion resistance and blocking resistance excellent in ink. performance ***** which it had -- the ethylene system polymer composition water dispersing element by which water comes to distribute the grains [like] of an ethylene system polymer composition -- The additive for printing ink which consists of a water dispersing element, the additive for printing ink which consists of the above-mentioned grains, and the above-mentioned grains aim at offering the additive for printing ink which consists of an ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element which a hydrocarbon solvent comes to distribute, and this organic solvent dispersing element.

[0006]

[Summary of the Invention] The following ethylene system polymer composition water dispersing elements, an ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element, and the additive for printing ink are offered by this invention.

(1) (A) ethylene homopolymerization Or it is ethylene / alpha olefin copolymer, and the number average molecular weight (Mn) measured with gel permeation chromatography (GPC) is in the range of 400-8,000. The relation between the crystallization temperature (a part for 2-degree-C/in Tc (degree C) and temperature fall velocity) which Mw/Mn is three or less and was measured with the differential scanning calorimeter (DSC), and the density (D (kg/m³)) measured with the density gradient tube method is the following type (1).

0.501xD-366 >= Tc -- (1)

** The ethylene system polymer to fill, and (B) ethylene homopolymerization, or ethylene / alpha olefin copolymer is denaturation ethylene system polymers which denaturalized with unsaturated carboxylic acid, its derivative, or sulfonate. The amount of denaturation in unsaturated carboxylic acid or its derivative [KOH titration conversion] 30 per 1g of denaturation polymers - 100mgKOH or the amount of denaturation in sulfonate [-SO₃-conversion] The ethylene system polymer composition water dispersing element by which water comes to distribute the grains of the ethylene system polymer composition which consists of a denaturation ethylene system polymer which is 0.1 to 50 millimole per 1g of denaturation polymers.

(2) An ethylene system polymer composition water dispersing element given

- in (1) by which the above-mentioned ethylene system polymer (A) is compounded with a metallocene catalyst.
- (3) (1) which has the rate (A/B) of a bulk density of the above-mentioned ethylene system polymer (A) and the above-mentioned denaturation ethylene system polymer (B) in the range of 95 / 5 - 50/50, or an ethylene system polymer composition water dispersing element given in (2).
- (4) An ethylene system polymer composition water dispersing element with a density given in either of 850 - (1) which are in range which is 920kg/m³ and are in range whose volume average particle diameter of grains of ethylene system polymer composition is 0.1-20 micrometers - (3) according [the above-mentioned ethylene system polymer (A)] to a density gradient tube method.
- (5) Additive for printing ink which becomes either of (1) - (4) from the ethylene system polymer composition water dispersing element of a description.
- (6) Additive for printing ink which becomes either of (1) - (4) from the grains of the ethylene system polymer composition of a description.
- (7) Ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element by which a hydrocarbon solvent comes to distribute the grains of an ethylene system polymer composition given in either of (1) - (4).
- The additive for printing ink characterized by being set to (8) and (7) from the ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element of a description.

[0007]

[Detailed Description of the Invention] The ethylene system polymer composition water dispersing element, the ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element, and the additive for printing ink concerning this invention are explained concretely below. Water comes to distribute the grains of the ethylene system polymer composition with which the ethylene system polymer composition water dispersing element of this invention consists of a (A) ethylene system polymer and a (B) denaturation ethylene system polymer.

[0008] First, (A) ethylene system polymer and (B) denaturation ethylene system polymer which are used for the ethylene system polymer composition water dispersing element concerning this invention are explained.

(A) The ethylene system polymer (A) used by ethylene system polymer this invention is ethylene homopolymerization, or ethylene / alpha olefin copolymer.

[0009] It is alpha olefin here. **, propene of the number of carbon atoms 3, 1-butene of the number of carbon atoms 4, 1-pentene of the number of carbon atoms 5, 1-hexene of the number of carbon atoms 6, 4-methyl 1-pentene, 1-octene of the number of carbon atoms 8, etc. are mentioned, and they are propene, 1-butene, 1-hexene, and 4-methyl 1-pentene preferably. the number average molecular weight (Mn) which measured the ethylene system polymer (A) with gel permeation chromatography (GPC) -- 400-8,000 -- desirable -- 1000-8000 -- it is in the range of 2000-5000 more preferably.

[0010] When a number average molecular weight (Mn) is in above-mentioned within the limits, there is a tendency which is easy to emulsify when distributing a constituent in water, and is easy to distribute in the diameter of a granule. Mw/Mn of an ethylene system polymer (A) is 2.8 or

less more preferably 2.9 or less three or less. Since a low tail component and a high tail component will decrease if Mw/Mn is in above-mentioned within the limits, the dispersibility at the time of emulsification improves and there is a tendency for a more uniform dispersing element to be made.

[0011] The relation between the crystallization temperature (a part for 2-degree-C/in Tc (degree C) and temperature fall velocity) which measured the ethylene system polymer (A) with the differential scanning calorimeter (DSC), and the density (D (kg/m³)) measured with the density gradient tube method is the following type (1).

$0.501 \times D - 366 \geq T_c$ -- (1)

It is $0.501 \times D - 366.5 \geq T_c$ preferably. -- (1a)

It is $0.501 \times D - 367 \geq T_c$ more preferably. -- (1b)

Since it will become the narrow ethylene system polymer of comonomer presentation distribution if the relation between ***** crystallization temperature and a density fills the above-mentioned formula, there is a tendency which serves as low tackiness nature more.

[0012] Such an ethylene system polymer (A) has few low crystal components at low molecular weight. In other words, since distribution of a comonomer presentation is narrow, it has low tackiness nature. The ethylene system polymer (A) used by this invention can be manufactured by carrying out homopolymerization of the ethylene, for example under existence of the following catalysts, or carrying out copolymerization of ethylene and the alpha olefin.

[0013] As the catalyst for obtaining an ethylene system polymer (A), Homogeneous catalysts, such as a metallocene system catalyst which consists of a metallocene compound, and the organic aluminium oxy compound and/ or ionization ionicity compound of the transition metal chosen from the vanadium system catalyst which consists of a soluble vanadium compound and an organoaluminium compound, and the 4th group of a periodic table, are mentioned. The vanadium system catalyst and the metallocene system catalyst are well-known, for example, as follows.

[0014] (Soluble vanadium compound) As a soluble vanadium compound which forms a vanadium system catalyst, the vanadium compound expressed with the following type (2) or (3) is mentioned.

$VO(OR)_1 a X_1 b$ -- (2)

$V(OR)_1 c X_1 d$ -- (3)

A hydrocarbon group and X1 are halogen atoms R1 among a formula.

[0015] a, b, c, and d are numbers which fill $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $2 \leq a+b \leq 3$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, and $3 \leq c+d \leq 4$, respectively. In addition, the electron-releasing addition product of the soluble vanadium compound obtained by contacting electron releasing as a soluble vanadium compound can also be used.

(Organoaluminium compound) As the organoaluminium compound which forms a vanadium system catalyst, As such a compound that can use the compound which has at least one aluminum-carbon to carbon bond for intramolecular, it is the organoaluminium compound and m aluminum(R2) (OR3) n Hp X2q which are expressed with a following general formula (4), for example. -- (4)

(R2 and R3 are hydrocarbon groups which may differ even if mutually the same, and usually contain preferably 1-15 carbon atoms [1-4] among a formula.) X2 is a halogen atom. m is a number with which $0 < m \leq 3$ and n

fill $0 < n < 3$, p fills $0 < p < 3$, and q fills $0 < q < 3$, and, moreover, is $m+n+p+q=3$.

The ** alkylation thing of the 1st group metal and aluminium which are expressed with a following general formula (5) etc. is mentioned.

[0016] (M1) aluminum (R2) -- (5)

(M1 is Li, Na, or K among a formula, and R2 is the same as R2 of said general formula (4).)

(Metallocene compound) The metallocene compound which forms a metallocene system catalyst is a metallocene compound of the transition metal chosen from the 4th group of a periodic table, and the compound expressed with a following general formula (6) as a concrete example is mentioned.

[0017] M2Lx -- (6)

Here, the valence of the transition metal M2 and L of the transition metal and x as which M2 is chosen from the 4th group of a periodic table are ligands. There are zirconium, titanium, hafnium, etc. as an example of the transition metal shown by M2. L is a ligand which carries out coordination to the transition metal M2, among those at least one ligand L is a ligand which has a cyclopentadienyl frame, and the ligand which has this cyclopentadienyl frame may have a substituent.

[0018] As the ligand L which has a cyclopentadienyl frame, For example, a cyclopentadienyl group, a methylcyclopentadienyl machine, an ethylcyclopentadienyl machine, n- or i-propylcyclopentadienyl machine, n-, i-, sec-, or t-butylcyclopentadienyl machine, A dimethylcyclopentadienyl machine, a methylpropyl cyclopentadienyl group, Alkyl or cycloalkyl substituent cyclopentadienyl groups, such as a methylbutyl cyclopentadienyl group and a methylbenzyl cyclopentadienyl group; an indenyl group, 4, 5 and 6, 7-tetrahydroindenyl machine, a fluorenyl group, etc. are mentioned further. Hydrogen of the group which has this cyclopentadienyl frame may be replaced by the halogen atom or the trialkylsilyl group.

[0019] When the aforementioned metallocene compound has two or more groups which have a cyclopentadienyl frame as a ligand L, The groups which have two cyclopentadienyl frames among those Ethylene, Alkylene groups, such as propylene; you may be combined through displacement silylene machines, such as displacement alkylene group; silylene machines, such as isopropylidene and diphenylmethylenes, or a dimethylsilylene machine, a diphenyl silylene machine, and a methylphenyl silylene machine, etc.

[0020] As ligands L other than the ligand which has a cyclopentadienyl frame (ligand which does not have a cyclopentadienyl frame), The hydrocarbon group, the alkoxy group, the aryloxy machine, the sulfonic acid content machine ($-SO_3R_4$), halogen atom, or hydrogen atom (here) of the numbers of carbon atoms 1-12 R4 is the aryl group replaced by an alkyl group, the alkyl group replaced by the halogen atom, the aryl group, the halogen atom, or the alkyl group. etc. -- it is mentioned.

[0021] (Example-1 of a metallocene compound) The metallocene compound expressed with the above-mentioned general formula (6) is more specifically expressed with a following general formula (7), when the valence of a transition metal is 4, for example.

R5kR6IR7mR8nM2 -- (7)

or [that the transition metal with which M2 is chosen from the 4th group of a

periodic table, the group (ligand) on which R5 has a cyclopentadienyl frame, R6, R7, and R8 have a cyclopentadienyl frame independently here, respectively] -- or it is the group (ligand) which it does not have. k is one or more integers and is $k+l+m+n=4$.

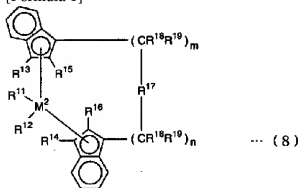
[0022] M2 is zirconium and the example of the metallocene compound containing at least two ligands which have a cyclopentadienyl frame is given to the next. Screw A zirconium monochrome RIDOMONO hydride, (Cyclopentadienyl) Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichloride, a bis(1-methyl 3-butylcyclopentadienyl) zirconium screw (trifluoromethanesulfonate), bis(1, 3-dimethylcyclopentadienyl) zirconium dichloride, etc.

[0023] In the aforementioned compound, at least 1 and 3- can also use the compound with which at least 1 and 2- transposed the substituent cyclopentadienyl group to the substituent cyclopentadienyl group. Moreover, in the above-mentioned general formula (7) as another example of a metallocene compound, At least two, for example, R5 and R6, of R5, R6, R7, and R8 are the group (ligand) which has a cyclopentadienyl frame. The metallocene compound of the bridge type with which this at least two group is combined through the alkylene group, the displacement alkylene group, the silylene machine, or the displacement silylene machine can also be used. At this time, R7 and R8 are the same as that of ligands L other than the ligand which has independently the cyclopentadienyl frame mentioned above, respectively.
 [0024] As a such bridge type metallocene compound, Ethylene bis(indenyl) dimethyl zirconium, ethylene bis(indenyl) zirconiumdichloride, Isopropylidene (cyclopentadienyl fluorenyl) zirconium dichloride, diphenyl silylene bis(indenyl)zirconiumdichloride, methylphenyl silylene bis(indenyl)zirconiumdichloride, etc. are mentioned.

[0025] (Example-2 of a metallocene compound) As an example of another metallocene compound, the metallocene compound given in JP,H4-268307,A expressed with a following general formula (8) is mentioned again.

[0026]

[Formula 1]



[0027] Here, M2 is the 4th group transition metal of a periodic table, and titanium, zirconium, and hafnium are specifically mentioned. Even when R11 and R12 are mutually the same, even if it differs Are good. Hydrogen atom; Alkyl-group [of the numbers of carbon atoms 1-10]; Alkoxy group [of the numbers of carbon atoms 1-10]; Aryl group [of the numbers of carbon atoms 6-10]; -- aryloxy machine [of the numbers of carbon atoms 6-10]; -- alkenyl-group [of the numbers of carbon atoms 2-10]; -- arylated alkyl machine [of the numbers of carbon atoms 7-40]; -- alkyl aryl machine [of

the numbers of carbon atoms 7-40]; -- aryl alkenyl-group [of the numbers of carbon atoms 8-40]; -- Or it is a halogen atom and is a chlorine atom preferably.

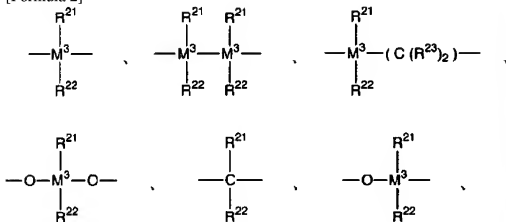
[0028] Even when R13 and R14 are mutually the same, even if it differs The alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-10 which are good and of which hydrogen atom; halogen atom; halogenation may be done; it is aryl group; -N(R20)2 of the numbers of carbon atoms 6-10, -SR20, -OSi(R20)3, -Si(R20)3, or -P(R20)2 set. here -- R20 -- a halogen atom -- desirable -- the chlorine atom; numbers of carbon atoms 1-10 -- desirable -- alkyl-group [of 1-3]; or the numbers of carbon atoms 6-10 -- it is the aryl group of 6-8 preferably. As for R13 and especially R14, it is desirable that it is a hydrogen atom.

[0029] except for the hydrogen atom, even if R15 and R16 are mutually [it is the same as R13 and R14, and] the same, they may differ from each other, and they are preferably the same. Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, trifluoromethyl, etc. are mentioned to the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-4 which may be halogenated, and a concrete target, and R15 and R16 have especially preferably desirable methyl.

[0030] In the above-mentioned general formula (8), R17 is chosen from the following group.

[0031]

[Formula 2]



[0032] =BR21, =AlR21, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO2, =NR21, =CO, =PR21, =P(O)R21, etc. M3 -- silicon, germanium, or tin -- they are silicon or germanium preferably. Even when R21, R22, and R23 are mutually the same here, even if it differs Are good. Hydrogen atom; Halogen atom; Alkyl-group [of the numbers of carbon atoms 1-10]; Fluoro alkyl-group [of the numbers of carbon atoms 1-10]; aryl group [of the numbers of carbon atoms 6-10]; -- fluoro aryl group [of the numbers of carbon atoms 6-10]; -- alkoxy group [of the numbers of carbon atoms 1-10]; -- alkenyl-group [of the numbers of carbon atoms 2-10]; -- the number of carbon atoms 7 - 40 arylated-alkyl machine; -- aryl alkenyl-group [of the numbers of carbon atoms 8-40]; -- Or it is the alkyl aryl machine of the numbers of carbon atoms 7-40. "R21 and R22", or "R21 and R23" may become together with the atom which they combine, respectively, and a ring may be formed.

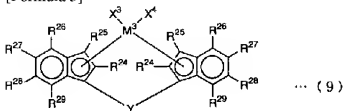
[0033] Moreover, as for R17, it is desirable that it is =CR21R22, =SiR21R22, =GeR21R22, -O-, -S-, =SO, =PR21, or =P(O)R21. You may differ, even if R18 and R19 are mutually the same, and the same thing as R21 is mentioned.

you may differ, even if m and n are mutually the same -- respectively -- 0, 1, or 2 -- it is 0 or 1 preferably -- m+n -- 0, 1, or 2 -- it is 0 or 1 preferably.
 [0034] The following compound is mentioned as an example of a metallocene compound expressed with the above-mentioned general formula (8). rac-ethylene (2-methyl 1-indenyl) 2-zirconium dichloride, rac-dimethylsilylene (2-methyl 1-indenyl) 2-zirconium dichloride, etc. These metallocene compounds can be manufactured by the method of a description to JP,H4-268307,A, for example.

[0035] (Example-3 of a metallocene compound) As a metallocene compound, the metallocene compound expressed with a following general formula (9) can also be used again.

[0036]

[Formula 3]



[0037] Among a formula, M3 shows the transition metal atom of the 4th group of a periodic table, and is specifically titanium, zirconium, hafnium, etc. Even if R24 and R25 are mutually the same, they may differ from each other, and they show a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20, a silicon content machine, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or a phosphorated group.

[0038] As for R24, it is desirable that it is a hydrocarbon group, and it is especially desirable that they are methyl, ethyl, or the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-3 of propyl. R25 has hydrogen or a desirable hydrocarbon group, and it is especially desirable that they are a hydrogen atom or methyl, ethyl, or the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-3 of propyl. Even if R26, R27, R28, and R29 are mutually the same, they may differ from each other, and they show a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, and the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20. In these, it is desirable that they are hydrogen, a hydrocarbon group, or a halogenated hydrocarbon machine. At least one of R26, R27, R28 and R29, R27, R28 and R29 sets may become together with the carbon atom which they have combined, and they may form the aromatic ring of a monocycle. Moreover, in a certain case, two or more sorts of these may combine with each other, and, as for the group besides Motomochi who forms an aromatic ring, the hydrocarbon group or the halogenated hydrocarbon machine may be annular. In addition, when R29 is substituents other than an aromatic group, it is desirable that it is a hydrogen atom.

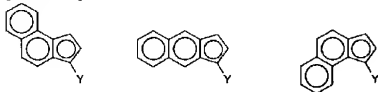
[0039] Even when X3 and X4 are mutually the same, even if it differs [Y which is good and shows a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20, an oxygen content machine, or a sulfur content machine] The divalent hydrocarbon group of the numbers

of carbon atoms 1-20, the divalent halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20, A divalent silicon content machine, a divalent germanium content machine, a divalent tin content machine, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR₃₀-, -P(R₃₀)-, -P(O) and (R₃₀)-, -BR₃₀-, or -AlR₃₀- (however, R₃₀ a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20) is shown.

[0040] In the aforementioned formula, what is expressed with the following formula is mentioned as a ligand which carries out coordination to M₃ including the aromatic ring of the monocycle which at least 1 set combines mutually and forms among R₂₆, R₂₇, R₂₇, R₂₈ and R₂₈, and R₂₉.

[0041]

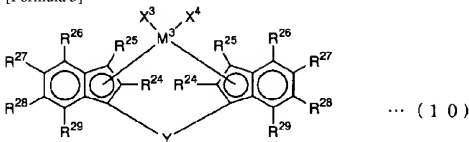
[Formula 4]



[0042] (Y is the same as what was shown in the front type among a formula.) (Example-4 of a metallocene compound) As a metallocene compound, the metallocene compound expressed with a following general formula (10) can also be used.

[0043]

[Formula 5]



[0044] M₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, and R₂₉ are the same as what was used with the above-mentioned general formula (9) among a formula. It is desirable that two groups which contain R₂₆ among R₂₆, R₂₇, R₂₈, and R₂₉ are alkyl groups, and it is desirable that R₂₆, R₂₈, or R₂₈ and R₂₉ are an alkyl group. As for this alkyl group, it is desirable that it is the 2nd class or the 3rd class alkyl group. Moreover, this alkyl group may be replaced by the halogen atom and the silicon content machine, and the substituent illustrated by R₂₄ and R₂₅ is mentioned as a halogen atom and a silicon content machine.

[0045] As for groups other than an alkyl group, it is desirable among R₂₆, R₂₇, R₂₈, and R₂₉ that it is a hydrogen atom. Moreover, two sorts of groups chosen from these may combine with each other, and R₂₆, R₂₇, R₂₈, and R₂₉ may form a monocycle or many rings other than an aromatic ring. As a halogen atom, the same thing as the above R₂₄ and R₂₅ is mentioned.

[0046] The same thing as the above is mentioned as X₃, X₄, and Y. The concrete example of a metallocene compound expressed with the above-mentioned general formula (10) is shown below. *rac*-dimethylsilylene screw Zirconium dichloride, *rac*-dimethylsilylene bis(2, 4, 7-bird methyl 1-indenyl)

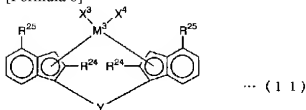
zirconium dichloride, (4, 7-dimethyl 1-indenyl) rac-dimethylsilylene bis(2, 4, 6-bird methyl 1-indenyl) zirconium dichloride etc.

[0047] In these compounds, the transition metal compound which transposed the zirconium metal to the titanium metal and the hafnium metal can also be used. Although a transition metal compound is usually used as a racemic modification, R type or an S-type can also be used for it.

(Example-5 of a metallocene compound) As a metallocene compound, the metallocene compound expressed with a following general formula (11) can also be used.

[0048]

[Formula 6]



[0049] The same atom or the same group is mentioned among a formula with the above-mentioned general formula (9) having explained M3, R24, X3, X4, and Y. As for R24, it is desirable that it is a hydrocarbon group, and it is especially desirable that it is the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-4 of methyl, ethyl, propyl, or butyl. R25 shows the aryl group of the numbers of carbon atoms 6-16. As for R25, it is desirable that they are a phenyl and naphthyl. The aryl group may be replaced by the hydrocarbon group of a halogen atom and the numbers of carbon atoms 1-20, or the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20.

[0050] As X3 and X4, it is desirable that it is the hydrocarbon group of a halogen atom and the numbers of carbon atoms 1-20. The concrete example of a metallocene compound expressed with the above-mentioned general formula (11) is shown below. rac-dimethylsilylene screw Zirconium dichloride, rac-dimethylsilylene bis(2-methyl 4-phenyl 1-indenyl) zirconium dichloride, (4-phenyl 1-indenyl) rac-dimethylsilylene bis(2-methyl 4-(alpha-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethylsilylene bis(2-methyl 4-(beta-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethylsilylene bis(2-methyl 4-(1-anthryl)-1-indenyl) zirconium dichloride, etc. Moreover, in these compounds, the transition metal compound which transposed the zirconium metal to the titanium metal or the hafnium metal can also be used.

[0051] (Example-6 of a metallocene compound) The metallocene compound expressed with a following general formula (12) can also be used as a metallocene compound again.

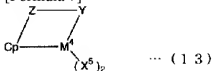
LaM4X52 -- (12)

Here, M4 is the metal of the 4th group of a periodic table, or a lanthanide series. La is the derivative of a delocalization pi bonding machine, and is a group which has given restricted geometry form to the metal M4 active site. X5 is a gel mill machine which may differ even if mutually the same, and contains a hydrogen atom, a halogen atom, a with a number of carbon atoms of 20 or less hydrocarbon group, the silyl machine containing 20 or less silicon, or 20 or less germanium.

[0052] In this compound, the compound shown by the following formula is desirable.

[0053]

[Formula 7]



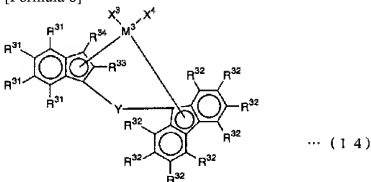
[0054] M4 is titanium, zirconium, or hafnium. X5 is the same as that of what was explained with the above-mentioned general formula (12). Cp is a substituent cyclopentadienyl group which is carrying out pi bonding to M4, and has Substituent Z. Z is oxygen, sulfur, boron, or the element (for example, silicon, germanium, or tin) of the 4th group of a periodic table.

[0055] Y is the ligand containing nitrogen, a phosphorus, oxygen, or sulfur, and may form condensed ring by Z and Y. The concrete example of a metallocene compound expressed with such a formula is shown below. (Dimethyl (t-butyl amide) (tetramethyl eta5-cyclopentadienyl) Silang) Titanium dichloride, titanium dichloride (-(tetramethyl (t-butyl amide) eta5-cyclopentadienyl) 1, 2-ethane diyl), etc. Moreover, in this metallocene compound, the compound which transposed titanium to zirconium or hafnium can also be mentioned.

[0056] (Example-7 of a metallocene compound) As a metallocene compound, the metallocene compound expressed with a following general formula (14) can also be used again.

[0057]

[Formula 8]



[0058] It is the transition metal atom of the 4th group of a periodic table, and M3 is titanium, zirconium, or hafnium, and, specifically, is zirconium preferably. Even if R31 is mutually the same, may differ, among those at least one or more pieces The aryl group of the numbers of carbon atoms 11-20, At least two groups which are the arylated alkyl machine of the numbers of carbon atoms 12-40, the aryl alkenyl group of the numbers of carbon atoms 13-40, the alkyl aryl machine of the numbers of carbon atoms 12-40, or a silicon content machine, or adjoin among the groups shown by R31 are those carbon atoms to combine. The singular number, two or more aromatic rings, or an aliphatic series ring is formed. In this case, numbers of carbon atoms are 4-20 as a whole including the carbon atom with which R31 combines the ring formed of R31.

[0059] R31 other than R31 which form an aryl group, an arylated alkyl machine, the aryl alkenyl group, the alkyl aryl machine and the aromatic ring, and the aliphatic series ring is the alkyl group or silicon content machine of a hydrogen atom, a halogen atom, and the numbers of carbon atoms 1-10. Even

when R32 is mutually the same, even if it differs It is good and A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-10, The aryl group of the numbers of carbon atoms 6-20, the alkenyl group of the numbers of carbon atoms 2-10, They are the arylated alkyl machine of the numbers of carbon atoms 7-40, the aryl alkenyl group of the numbers of carbon atoms 8-40, the alkyl aryl machine of the numbers of carbon atoms 7-40, a silicon content machine, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or a phosphorated group.

[0060] Moreover, at least two groups which adjoin among the groups shown by R32 may form the singular number, two or more aromatic rings, or an aliphatic series ring with those carbon atoms to combine. In this case, R32 other than R32 in which numbers of carbon atoms are 4-20, and form the aromatic ring and the aliphatic series ring as a whole including the carbon atom with which R32 combines the ring formed of R32 is the alkyl group or silicon content machine of a hydrogen atom, a halogen atom, and the numbers of carbon atoms 1-10.

[0061] In addition, the mode from which a fluorenyl group becomes structure like the following formula is also contained in the group which two groups shown by R32 consist of by forming the singular number, two or more aromatic rings, or an aliphatic series ring.

[0062]

[Formula 9]



[0063] As for R32, it is desirable that they are a hydrogen atom or an alkyl group, and it is especially desirable that they are a hydrogen atom or methyl, ethyl, and the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-3 of propyl. As a fluorenyl group which has R32 as such a substituent, 2 and 7-dialkyl fluorenyl group is raised as a suitable example, and the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-5 is mentioned as 2 in this case, and an alkyl group of 7-dialkyl. Moreover, even if R31 and R32 are mutually the same, they may differ.

[0064] Even when R33 and R34 are mutually the same, even if it differs It is good and The same hydrogen atom as the above, a halogen atom, the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-10, The aryl group of the numbers of carbon atoms 6-20, the alkenyl group of the numbers of carbon atoms 2-10, They are the arylated alkyl machine of the numbers of carbon atoms 7-40, the aryl alkenyl group of the numbers of carbon atoms 8-40, the alkyl aryl machine of the numbers of carbon atoms 7-40, a silicon content machine, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or a phosphorated group. As for R33 and R34, it is [among these] desirable that at least one side is the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-3.

[0065] Even if X3 and X4 are mutually the same, they may differ from each other, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or the conjugated diene residue

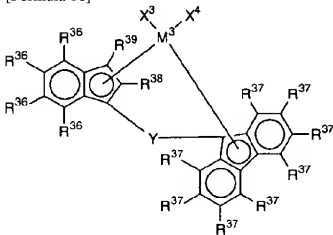
formed from X3 and X4. As a conjugated diene residue formed from X3 and X4, the residue of 1,3-butadiene, 2, 4-hexadiene, 1-phenyl 1,3-pentadiene, 1, and 4-diphenyl butadiene is desirable, and these residues may be further replaced by the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-10. [0066] As X3 and X4, it is desirable that it is the hydrocarbon group or sulfur content machine of a halogen atom and the numbers of carbon atoms 1-20. Y The divalent hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the divalent halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20, A divalent silicon content machine, a divalent germanium content machine, a divalent tin content machine, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR₃₅-, -P(R₃₅)-, -P(O) and (R₃₅)-, -BR₃₅-, or -AlR₃₅- (however, R₃₅ a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20) It is shown.

[0067] Also among these divalent groups, what the shortest connection part of -Y- consists of by one piece or two atoms is desirable. Moreover, R₃₅ is a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, and the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20. As for Y, it is desirable that it is the hydrocarbon group, the divalent divalent silicon content machine, or the divalent divalent germanium content machine of the numbers of carbon atoms 1-5, it is more desirable that it is a divalent silicon content machine, and it is desirable that they are especially alkyl silylene, alkyl aryl silylene, or aryl silylene.

[0068] (Example-8 of a metallocene compound) As a metallocene compound, the metallocene compound expressed with a following general formula (15) can also be used again.

[0069]

[Formula 10]



... (1 5)

[0070] Among a formula, M3 is the transition metal atom of the 4th group of a periodic table, is specifically titanium, zirconium, or hafnium, and is zirconium preferably. Even if R₃₆ is mutually the same, it may differ, and it is a hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-10, the aryl group of the numbers of carbon atoms 6-10, the alkenyl group of the numbers of carbon atoms 2-10, a silicon content machine, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or a phosphorated group. In addition, the above-mentioned alkyl group and the alkenyl group may be replaced by the halogen atom.

[0071] As for R₃₆, it is desirable that they are an alkyl group, an aryl group,

or a hydrogen atom, and it is [among these] especially desirable that they are an aryl group or hydrogen atoms, such as a hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-3 of methyl, ethyl, n-propyl, and i-propyl, a phenyl, alpha-naphthyl, and beta-naphthyl. Even when R37 is mutually the same, even if it differs It is good and A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-10, The aryl group of the numbers of carbon atoms 6-20, the alkenyl group of the numbers of carbon atoms 2-10, They are the arylated alkyl machine of the numbers of carbon atoms 7-40, the aryl alkenyl group of the numbers of carbon atoms 8-40, the alkyl aryl machine of the numbers of carbon atoms 7-40, a silicon content machine, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or a phosphorated group. In addition, halogen may replace the above-mentioned alkyl group, an aryl group, the alkenyl group, the arylated alkyl machine, the aryl alkenyl group, and the alkyl aryl machine. [0072] As for R37, it is desirable that they are a hydrogen atom or an alkyl group, and it is [among these] especially desirable that it is the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-4 of a hydrogen atom or methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, and tert-butyl. Moreover, even if said R36 and R37 are mutually the same, they may differ. R38 and R39, either is the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-5, and another side is a hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-10, the alkenyl group of the numbers of carbon atoms 2-10, a silicon content machine, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or a phosphorated group.

[0073] Either is the alkyl group of the numbers of carbon atoms 1-3, such as methyl, ethyl, and propyl, R38 and R39, and, as for another side, it is [among these] desirable that it is a hydrogen atom. Even if X3 and X4 are mutually the same, they may differ from each other, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, or the conjugated diene residue formed from X3 and X4. It is [among these] desirable that it is the hydrocarbon group of a halogen atom or the numbers of carbon atoms 1-20.

[0074] Y The divalent hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the divalent halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20, A divalent silicon content machine, a divalent germanium content machine, a divalent tin content machine, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR₄₀-, -P(R₄₀)-, -P(O) and (R₄₀)-, -BR₄₀-, or -AlR₄₀- (however, R₄₀ a hydrogen atom, a halogen atom, the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-20, the halogenated hydrocarbon machine of the numbers of carbon atoms 1-20) It is shown.

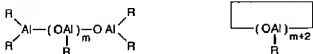
[0075] Y is the divalent hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-5, and a divalent silicon content machine among these. Or it is desirable that it is a divalent germanium content machine, it is more desirable that it is a divalent silicon content machine, and it is desirable that they are especially alkyl silylene, alkyl aryl silylene, or aryl silylene. The metallocene compound explained above is independent, or is combined two or more sorts and used. Moreover, you may dilute and use a metallocene compound for a hydrocarbon or halogenated hydrocarbon.

[0076] (Organic aluminium oxy compound) An organic aluminium oxy

compound may be well-known alumino oxan, and may be an organic aluminium oxy compound of benzene insolubility. Such well-known alumino oxan is specifically expressed with the following formula.

[0077]

[Formula 11]



[0078] R is hydrocarbon groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, here -- desirable -- a methyl group and an ethyl group -- it is a methyl group especially preferably and m is the integer of 5-40 preferably two or more. Alumino oxan is an alkyloxy aluminium unit (here) expressed with the alkyloxy aluminium unit and formula (OAl (R")) which are expressed with a formula (OAl (R')). R' and R' -- 'can illustrate the same hydrocarbon group as R -- R' and R' -- 'expresses the group which is different from each other. from -- even if formed from the becoming mixed alkyloxy aluminium unit It is good. In addition, the organic aluminium oxy compound may contain the organic compound component of metals other than a small amount of aluminums.

[0079] (Ionization ionicity compound) As an ionization ionicity compound (called an ionicity ionization compound and an ionicity compound), Lewis acid, an ionicity compound, a borane compound, and a carborane compound can be illustrated. As Lewis acid, the compound expressed with BR₃ (R is the phenyl group or fluorine which may have substituents, such as fluorine, a methyl group, and a trifluoromethyl machine.) is mentioned. As the concrete thing of Lewis acid **, trifluoro boron, triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, Tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned.

[0080] As said ionicity compound, trialkyl displacement ammonium salt, N, and N-dialkyl anilinium salt, dialkyl ammonium salt, a thoria reel HOSUFONIUM salt, etc. are mentioned. As trialkyl displacement ammonium salt as an ionicity compound, triethyl ammonium tetra (phenyl) boron, bird propyl ammonium tetra (phenyl) boron, bird (n-butyl) ammonium tetra (phenyl) boron, etc. are mentioned. As dialkyl ammonium salt as an ionicity compound, JI (1-propyl) ammonium tetra (pentafluorophenyl) boron, dicyclohexyl ammonium tetra (phenyl) boron, etc. are mentioned.

[0081] As said ionicity compound **, triphenylcarbeniumtetrakis (pentafluorophenyl)borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, FEROSINIUM tetra-(pentafluorophenyl) borate, etc. can also be mentioned. As said borane compound **, decaborane (9); Screw [bird (n-butyl) ammonium] nona borate, The salt of metal borane anions, such as screw [bird (n-butyl) ammonium] deca borate and screw [bird (n-butyl) ammonium] bis(dodeca hydride dodeca borate) nickel acid chloride (III), etc. is mentioned.

[0082] As said carborane compound, they are 4-KARUBA nona borane (9), 1, and 3-JIKARUBA nona borane (8), The salt of metal carborane anions, such as screw [bird (n-butyl) ammonium] bis(undecahydride 7-Culver undeca borate) nickel acid chloride (IV), etc. is mentioned. Such an ionization ionicity compound is independent, or is combined two or more sorts and

used. Moreover, said carrier compound can be made to be able to support an organic aluminium oxy compound and an ionization ionicity compound, and they can also be used.

[0083] Moreover, it faces forming a metallocene system catalyst and the organoaluminium compound described above with the organic aluminium oxy compound and/or the ionization ionicity compound may be used. (Polymerization) The ethylene system polymer (A) used by this invention carries out copolymerization of other monomers which usually carry out homopolymerization of the ethylene by the liquid phase under existence of the above-mentioned vanadium system catalyst or a metallocene system catalyst, or carry out copolymerization according to ethylene, alpha olefin, and necessity. Under the present circumstances, although a hydrocarbon solvent is generally used, you may use alpha olefin as a solvent. In addition, each monomer used here is as having mentioned above.

[0084] As for a polymerization method, an ethylene system polymer (A) is grains in solvents, such as hexane. Solution polymerization which polymerizes after the ethylene system polymer (A) has fused by a solvent, coexistence, or independent with vapor phase polymerization which polymerizes without using suspension polymerization and the solvent which polymerize in the state of existing, and the polymerization temperature of 140 degrees C or more is possible, and solution polymerization is desirable by both sides of economical efficiency and quality also in it.

[0085] a polymerization reaction -- a batch method or a continuous magnetization method -- you may carry out by which method. It faces [polymerizing and] with a batch method and the aforementioned catalyst component is used under the concentration explained below. the case where a vanadium system catalyst is used -- the concentration of the soluble vanadium compound within a polymerization system -- usually -- 0.01 - 5 millimole / liter (polymerization volume) -- they are 0.05 - 3 millimole / liter preferably. A soluble vanadium compound has the desirable thing of the concentration of the soluble vanadium compound which exists in a polymerization system preferably supplied by one 1 to 5 times the concentration of this still more preferably one to 7 times 10 or less times. Moreover, an organoaluminium compound is the molar ratio (aluminum/V) of an aluminium atom to the vanadium atom within a polymerization system, and is supplied in the quantity of 3-20 preferably [it is desirable and] to 2-50, and a pan two or more.

[0086] A soluble vanadium compound and an organoaluminium compound are usually diluted with said hydrocarbon solvent and/or a liquefied monomer, and are supplied. Under the present circumstances, although it is desirable for the aforementioned concentration to dilute as for a soluble vanadium compound, as for an organoaluminium compound, it is desirable to adjust to 50 or less times [of the concentration within a polymerization system] arbitrary concentration, and to be supplied in a polymerization system.

[0087] moreover -- the case where a metallocene system catalyst is used -- the concentration of the metallocene compound within a polymerization system -- usually -- 0.00005 - 0.1 millimole / liter (polymerization volume) -- they are 0.0001 - 0.05 millimole / liter preferably. moreover -- an organic aluminium oxy compound is the molar ratio (aluminum/transition metal) of an aluminium atom to the transition metal in the metallocene compound

within a polymerization system -- 1-10000 -- it is preferably supplied in the quantity of 10-5000.

[0088] an ionization ionicity compound expresses with the molar ratio (an ionization ionicity compound / metallocene compound) of an ionization ionicity compound to the metallocene compound within a polymerization system -- 0.5-20 -- it is preferably supplied in the quantity of 1-10. Moreover, when an organoaluminium compound is used, it is usually used in about zero to 5 millimole / liter (polymerization volume), and quantity that serves as about zero to 2 millimole / liter preferably.

[0089] When making it polymerize under existence of said vanadium system catalyst, a polymerization reaction -- usually -- temperature -[50+100 degrees C / preferably / it is -20+60 degrees C still more preferably, and] - 30+80 degrees C Below as for 4.9MPa (50kgf/cm², gage pressure), a pressure is preferably performed under the condition below 2.0MPa (20kgf/cm², gage pressure) exceeding 0 exceeding 0.

[0090] When making it polymerize under existence of said metallocene catalyst, a polymerization reaction -- usually -- temperature -[20+180 degrees C / preferably / it is 80-170 degrees C still more preferably, and] 0-170 degrees C Below as for 7.8MPa (80kgf/cm², gage pressure), a pressure is preferably performed under the condition below 4.9MPa (50kgf/cm², gage pressure) exceeding 0 exceeding 0.

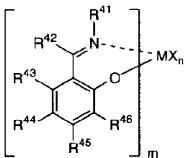
[0091] The alpha olefin used ethylene and if needed is supplied to a polymerization system when polymerizing at a quantity rate from which the ethylene system polymer (A) of the above mentioned specific presentation is obtained. Moreover, molecular weight modifiers, such as hydrogen, can also be added when polymerizing. Thus, since the generated polymer will be obtained as polymerization liquid which usually contains this if it is made to polymerize, if it processes with a conventional method, the ethylene system polymer (A) concerning this invention will be obtained.

[0092] As the synthetic method of an ethylene system polymer (A), the method of using various complex compound catalysts in addition to the above-mentioned metallocene catalyst is mentioned, and the polymerization method using the complex compound given in JP,2001-2731,A as an example is mentioned. Specifically, it reacts with the complex compound expressed with a following general formula (16), and the complex compound expressed with an organometallic compound, an organic aluminium oxy compound, and a general formula (16). According to the catalyst for olefin polymerization which consists of at least one sort of compounds chosen from the compound which forms an ion pair, homopolymerization of the ethylene is carried out or copolymerization of ethylene and the alpha olefin is carried out.

[0093] (Complex compound)

[0094]

[Formula 12]



... (1 6)

[0095] (In addition, although carrying out coordination is shown, N...M does not have to be made general, even if it is carrying out coordination in this invention.)

The inside of a general formula (16) and M are the transition metal atoms (lanthanoids are also contained in three groups) of the 3-11th groups of a periodic table. It is shown, is three to 9 group's (lanthanoids are also contained in three groups) metal atom preferably, is the metal atom of three to 5 group, and nine groups more preferably, and is the metal atom of four groups or five groups still more preferably, and they are titanium, zirconium, and hafnium especially preferably.

[0096] m -- 1-6 -- the integer of 1-4 is shown preferably. Even when R41-R46 are mutually the same, even if it differs It may be good, a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, a heterocyclic compound residue, an oxygen content machine, a nitrogen content machine, a boron content machine, a sulfur content machine, a phosphorated group, a silicon content machine, a germanium content machine, or a tin content machine may be shown, it may connect mutually [two or more pieces] of these, and the ring may be formed.

[0097] In addition, as for R46, it is desirable that they are substituents other than hydrogen. R41-R46 may form the hydrocarbon ring which 2 or more of groups of these and the group which adjoins preferably connect mutually, and contains different atoms, such as a fat ring, a ring, or a nitrogen atom, and these rings may have a substituent further. Moreover, when m is two or more, R41-R46 belonging to one ligand, and R41-R46 belonging to other ligands may be connected. Furthermore, when m is two or more, even if R41 comrades, R42 comrades, R43 comrades, R44 comrades, R45 comrades, and R46 comrades are mutually the same, they may differ.

[0098] n is a number which fills the valence of M -- concrete -- 0-5 -- desirable -- 1-4 -- it is the integer of 1-3 more preferably. X shows a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content machine, a sulfur content machine, a nitrogen content machine, a boron content machine, an aluminium content machine, a phosphorated group, a halogen content machine, a heterocyclic compound residue, a silicon content machine, a germanium content machine, or a tin content machine. In addition, when n is two or more, even if mutually the same, you may differ.

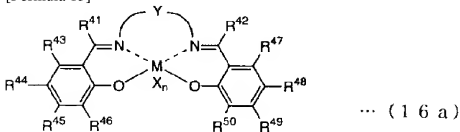
[0099] In addition, when n is two or more, it may combine with each other and two or more groups which may differ even if two or more groups shown by X are mutually the same, and are shown by X may form a ring. The concrete example of the complex compound expressed with such an above-mentioned general formula (16) is shown in paragraph number [of JP,2001-2731,A] [0065] - [0076].

[0100] Moreover, as a complex compound expressed with a general formula

(16), there is a complex compound expressed with a following general formula (16a).

[0101]

[Formula 13]

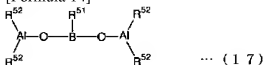


[0102] M is shown among a formula and the transition metal atom of the 3-11th groups of a periodic table [R41-R50] May differ, even if mutually the same, and A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, A heterocyclic compound residue, an oxygen content machine, a nitrogen content machine, a boron content machine, a sulfur content machine, a phosphorated group, a silicon content machine, a germanium content machine, or a tin content machine is shown, it connects mutually [two or more pieces] of these, the ring may be formed, and n is a number which fills the valence of M. X A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content machine, a sulfur content machine, A nitrogen content machine, a boron content machine, an aluminium content machine, a phosphorated group, a halogen content machine, [a heterocyclic compound residue, a silicon content machine, a germanium content machine, or a tin content machine is shown, and] when n is two or more May combine with each other, and two or more groups which may differ even if two or more groups shown by X are mutually the same, and are shown by X may form a ring, and [Y] The divalent joint machine containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of oxygen, sulfur, carbon, nitrogen, a phosphorus, silicon, selenium, tin, and boron is shown, and when it is a hydrocarbon group, it is the group which consists of three or more carbon numbers. When n is two or more, the ring which two or more X connects mutually and forms may be an aromatic ring, or may be an aliphatic series ring.

[0103] The concrete example of the complex compound expressed with the above-mentioned general formula (16a) is shown in the paragraph number [0085] of JP,2001-2731,A, or [0087]. As an organometallic compound, the above-mentioned organoaluminium compound is used preferably. An organometallic compound is one-sort independent, or is combined two or more sorts and used. As an organic aluminium oxy compound, the above-mentioned organic aluminium oxy compound is used. Moreover, the organic aluminium oxy compound which contained the boron expressed with a following general formula (17) as an organic aluminium oxy compound can also be used.

[0104]

[Formula 14]



[0105] R51 shows the hydrocarbon group of the numbers of carbon atoms 1-10 among a formula. You may differ, even if R52 is mutually the same, and a hydrogen atom, a halogen atom, and a number of carbon atoms show the hydrocarbon group of 1-10. The above organic aluminium oxy compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0106] The above-mentioned ionization ionicity compound is mentioned as a compound which reacts with the complex compound expressed with the above-mentioned general formula (16), and forms an ion pair. An ionization ionicity compound is one-sort independent, or is combined two or more sorts and used.

(Polymerization) A polymerization can be carried out also in any of the liquid phase polymerizing methods, such as a dissolution polymerization and suspension polymerization, or a vapor-phase-polymerization method. Specifically, it is as an inert hydrocarbon medium used in the liquid phase polymerizing method, Propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, Deccan, Aliphatic hydrocarbon, such as dodecane and kerosene; Cyclopentane, cyclohexane, Alicycle group hydrocarbons, such as methylcyclopentane; Benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon, such as xylene; halogenated hydrocarbon or these mixtures, such as ethylene chloride, chlorobenzene, and dichloromethane, etc. can be mentioned, and olefin itself can also be used as a solvent.

[0107] It faces polymerizing olefin using the above catalysts for olefin polymerization, and 10-12 to 10 - 2mol of complex compounds are usually preferably used in quantity which becomes 10-10 to 10 - 3mol. As for an organometallic compound, a molar ratio (an organometallic compound/M) with the transition metal atom (M) of an organometallic compound and a complex compound is usually used in 0.01-100,000, and quantity that is preferably set to 0.05-50,000.

[0108] As for an organic aluminium oxy compound, the molar ratio (aluminum/M) of the aluminium atom in an organic aluminium oxy compound and the transition metal atom in a complex compound (M) is usually used in 10-500,000, and quantity that is preferably set to 20-100,000. As for an ionization ionicity compound, a molar ratio (an ionization ionicity compound /M) with the transition metal atom in an ionization ionicity compound and a complex compound (M) is usually used in 1-20, and quantity that is preferably set to 1-10.

[0109] Moreover, the range of -50+200 degrees C of polymerization temperature of olefin using such a catalyst for olefin polymerization is usually 0-170 degrees C preferably. polymerization preassure power -- usually -- ordinary pressure - 9.8 MPa (100kg/cm², gage pressure), it is preferably under ordinary pressure - the condition of 4.9MPa (50kg/cm², gage pressure), and a polymerization reaction can be performed also in which method of a batch process, a half-continuous system, and a continuous system. It is also possible to divide a polymerization into two or more steps where reaction conditions differ, and to perform it furthermore.

[0110] By this method, the ethylene system polymer which includes a vinyl type or vinylidene type unsaturated bond in the single-sided end of a polymer chain is obtained, and this ethylene system polymer is usable also as a grant object of -SO₃- of a denaturation ethylene system polymer (B).

(B) A denaturation ethylene system polymer denaturation ethylene system polymer (B) is a denaturation ethylene system polymer in which ethylene

homopolymerization, or ethylene / alpha olefin copolymer denaturalized with unsaturated carboxylic acid, its derivative, or sulfonate.

[0111] As ethylene homopolymerization, or the ethylene / alpha olefin copolymer (it is also called the following "raw material ethylene system polymer".) used for preparation of a denaturation ethylene system polymer (B), the above-mentioned ethylene system polymer (A) is mentioned, for example. It can prepare by a well-known method conventionally, for example, a denaturation ethylene system polymer (B) is (i) raw material ethylene system polymer, Carry out fusion kneading under existence of polymerization initiators, such as organic peroxide (iii), or unsaturated carboxylic acid, its derivative, or sulfonate (ii) Or (i) ethylene system polymer, (ii) It is obtained by kneading unsaturated carboxylic acid, its derivative, or sulfonate under existence of polymerization initiators, such as organic peroxide (iii), in the solution which dissolved in the organic solvent.

[0112] As the unsaturated carboxylic acid used for the denaturation of a denaturation ethylene system polymer (B), or its derivative For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic acid-sec-butyl, isobutyl acrylate, acrylic acid propyl, Acrylic acid isopropyl, acrylic acid-2-octyl, acrylic acid dodecyl, Acrylic acid stearyl, acrylic acid hexyl, acrylic acid iso hexyl, An acrylic acid phenyl, acrylic acid-2-chlorophenyl, diethylaminoethyl acrylate, Acrylic acid-3-methoxy butyl, an acrylic acid diethylene glycol ethoxy rate, Acrylic ester, such as acrylic acid-2, 2, and 2-trifluoroethyl; Methyl methacrylate, Methacrylic acid ethyl, methacrylic acid butyl, methacrylic acid-sec-butyl, Methacrylic acid isobutyl, methacrylic acid propyl, methacrylic acid isopropyl, Methacrylic acid-2-octyl, methacrylic acid dodecyl, stearyl methacrylate, stearyl methacrylate, hexyl methacrylate, methacrylic acid decyl, a methacrylic acid phenyl, methacrylic acid-2-chloro hexyl, diethylaminoethyl methacrylate, Methacrylic ester, such as methacrylic acid-2-hexyl ethyl and methacrylic acid-2, 2, and 2-trifluoroethyl : Maleic acid ethyl, Maleate, such as maleic-acid propyl, maleic-acid butyl, diethyl maleate, maleic-acid dipropyl, and dibutyl maleate, Fumarate, such as fumaric acid ethyl, fumaric acid butyl, and dibutyl fumarate; Dicarboxylic acid, such as maleic acid, boletic acid, itaconic acid, crotonic acid, a NAJIKKU acid, and methyl hexahydrophthalic acid; anhydride, such as maleic anhydride, itaconic acid anhydride, anhydrous citraconic acid, anhydrous allyl compound succinic acid, anhydrous glutaconic acid, and an anhydrous NAJIKKU acid, etc. is mentioned.

[0113] As for a denaturation ethylene system polymer (B), it is desirable that the amount of denaturation in unsaturated carboxylic acid or its derivative is KOH titration conversion, and is 30 per 1g of polymers - 100mgKOH, and it is still more desirable that it is 30 - 60mgKOH. When the amount of denaturation in unsaturated carboxylic acid or its derivative is in above-mentioned within the limits, the hygroscopic property of the particles obtained from a water dispersing element is moderate, and there is a tendency to excel in a water resisting property, weatherability, etc. Moreover, the phase inversion after water addition is enough, and there is a tendency for a water dispersing element to be obtained with high yield.

[0114] When having denaturalized with sulfonate, it is desirable that the amount of denaturation is 0.1 to 100 millimole per 1g of polymers, and it is

still more desirable that it is five to 50 millimole. When the amount of denaturation in sulfonate is in above-mentioned within the limits, there is a tendency a non-emulsified thing does not generate easily and the aggregate of sulfonate becomes difficult to generate in addition to an emulsification thing.

[0115] The ethylene system polymer composition water dispersing element concerning preparation method this invention of an ethylene system polymer composition water dispersing element can be prepared by making water distribute the ethylene system polymer composition obtained, for example from the above-mentioned ethylene system polymer (A) and a denaturation ethylene system polymer (B). Specifically, fusion kneading of an ethylene system polymer (A) and the denaturation ethylene system polymer (B) is carried out first. Under the present circumstances, as for the rate (A/B) of a bulk density of an ethylene system polymer (A) and a denaturation ethylene system polymer (B), it is desirable that it is 95 / 5 - 50/50, and it is still more desirable that it is 90 / 10 - 60/40.

[0116] Although the temperature in the case of fusion kneading is high among an ethylene system polymer (A) and a denaturation ethylene system polymer (B), more than the fusing point of a direction is beyond a temperature from which melt viscosity is preferably set to 105 or less poise. Next, the phase inversion of the fused resin can be carried out to a water dispersing element by adding water to fusion kneaded material, and kneading resin and water, while resin has been a molten state so that resin solid content may serve as a particulate material. A basic substance and a surface active agent which are later mentioned at this process can be added.

[0117] As for water, it is desirable to add preferably one to 40weight % to the whole ethylene system polymer composition water dispersing element in quantity which becomes 15 to 30 weight %. Although it can add as it is or can add as an aqueous solution, as for a basic substance, dissolving and using for the above-mentioned water is desirable. The loadings of a basic substance is a quantity required to usually neutralize a denaturation ethylene system polymer.

[0118] As for the 50% of volume mean particle diameter of the particulate material of an ethylene system polymer composition water dispersing element, it is desirable that it is 0.1-10 micrometers, and it is still more desirable that it is 0.2-5 micrometers. Thus, solid content is 60 weight % or more, and, as for the obtained ethylene system polymer composition water dispersing element, it is desirable that it is 70 weight % or more. Such an ethylene system polymer composition water dispersing element of high solid content is a solid seemingly, and it is desirable by adding water that it is what solid content distributes uniformly in an aqueous phase as microscopic particles.

[0119] Although the ethylene system polymer composition water dispersing element concerning this invention can be used for various uses, it can be conveniently used as the additive for printing ink, especially an additive for water-color ink, and can give the performance having abrasion resistance and blocking resistance excellent in ink. The ethylene system polymer composition water dispersing element of high solid content turns into a liquid liquefied water dispersing element by adding and agitating water or a basic aqueous solution (warm water ****) if needed. Thus, by carrying out fine dispersion of the ethylene system polymer composition water dispersing element of high solid content underwater uniformly further, it becomes

possible to adjust broadly liquid nature, such as solid content concentration, viscosity, and pH, and the addition to wide range ink is attained. Thus, prepared ethylene system polymer composition water dispersing elements, such as solid content concentration, viscosity, and pH, can also give the performance having abrasion resistance and blocking resistance excellent in ink.

[0120] (Basic substance) As a basic substance, they are the following substances which act as a base underwater. For example, the oxide of an alkali metal; alkaline earth metal; ammonia; amine; alkali metal, a hydroxide, a weak acid salt or the oxide of a hydride; alkaline earth metal, a hydroxide, a weak acid salt, or hydride; alkoxide of an alkali metal or an alkaline earth metal etc. is mentioned. Sodium, potassium, etc. are mentioned as an alkali metal and it is still more specifically as an alkaline earth metal. ** calcium, strontium, barium, etc. are mentioned and as amine Hydroxylamine, Inorganic amine, such as hydrazine, monomethylamine, ethylamine, ethanolamine, It is mentioned by cyclohexylamine etc. and The oxide of an alkali metal or an alkaline earth metal, As a hydroxide, a weak acid salt, or hydride, sodium oxide, sodium peroxide, Potassium oxide, potassium peroxide, strontium oxide, barium oxide, Sodium hydroxide, potassium hydroxide, a calcium hydroxide, strontium hydroxide, Barium hydroxide, sodium hydride, potassium hydride, calcium hydride, Sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydrogencarbonate, potassium hydrogencarbonate, Calcium hydrogencarbonate, sodium acetate, potassium acetate, calcium acetate, etc. are mentioned, and the fourth class ammonium compounds, such as ammonium hydroxide and tetramethylammonium hydroxide, a hydrazine hydrate, etc. are mentioned as a compound of ammonia and amine.

[0121] (Surface active agent) In the ethylene system polymer composition water dispersing element concerning this invention, a surface active agent is used together if needed. When a modified ethylene polymer (B) denaturalizes with carboxylic acid or its derivative, the Nonion system surface active agent is suitable, and when a denaturation ethylene system polymer (B) denaturalizes with sulfonic acid, an anionic surface active agent is suitable. The water dispersibility of an ethylene system polymer composition can be raised by using a surface active agent.

[0122] what has hydrophile-lipophile balance (HLB) low as a nonionic surface active agent -- the thing of the range of 5-10 is especially used for HLB preferably ten or less still more preferably 12 or less. Specifically, they are polyoxyethylene alkyl ether and polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene-fatty-acid-amide ether, The surface active agent in above-mentioned [HLB] within the limits is used among polyhydric alcohol fatty acid ester, polyoxyethylene polyhydric alcohol fatty acid ester, fatty acid cane sugar ester, ARUKI roll amide, a polyoxyalkylene block copolymer, etc. Since HLB will generally fall in these nonionic surface active agents if the content of a polyoxyethylene unit decreases, the nonionic surface active agent of desired HLB is obtained by adjusting the addition number of moles of ethyleneoxide. The addition pile of the Nonion system surface active agent has 0.3 to 2.0weight % of a preferably desirable range 0.1 to 10weight % per denaturation ethylene system polymer.

[0123] As an anion system surface active agent, for example The 1st class higher fatty acid salt, the 2nd class higher fatty acid salt, The 1st class higher alcohol sulfuric ester salt, the 2nd class higher alcohol sulfuric ester salt, High-class alkyl disulfon acid chloride, sulfonic acid-ized higher fatty acid salt, higher fatty acid sulfuric ester salt, Higher fatty acid ester sulfonate, the sulfuric ester salt of higher alcohol ether, Sulfonate of higher alcohol ether, the ARUKI roll-ized sulfuric ester salt of higher fatty acid amide, If it reacted with basic substances, such as alkylbenzene sulfonates, alkylphenol sulfonate, an alkyl naphthalenesulfonic acid salt, and alkyl benzimidazole sulfonate, and became an anionic surface active agent, it is what kind of thing. ** is good. The more concrete compound name of these surface active agents is shown, for example in the Horiguchi ***** "synthetic surface active agent" (Showa 41 Sankyo Publishing). Also in these, especially alkylbenzene sulfonates are suitable and more specifically sodium dodecylbenzenesulfonate.

[0124] As a method of making such a surface active agent containing, you may blend as a raw material with an ethylene system polymer (A) and a denaturation ethylene system polymer (B), it is beforehand considered as the aqueous solution, and you may add at the time of fusion kneading. Moreover, as content, 10 or less weight % is desirable to an ethylene system polymer composition water dispersing element, and 3 or less weight % is still more desirable. When a surface active agent is contained in the quantity exceeding 10 weight %, the hygroscopic property of the particles obtained from a water dispersing element may be high, and a water resisting property, weatherability, etc. may fall.

[0125] As for the ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element concerning ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element this invention, a hydrocarbon solvent comes to distribute the grains of the above-mentioned ethylene system polymer composition. Such an ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element can be prepared by re-distributing the grains obtained, for example from the above-mentioned ethylene system polymer composition water dispersing element by removing water to a hydrocarbon solvent.

[0126] The grains of the ethylene system polymer composition currently distributed are made to condense by adding the acid of a quantity required to specifically neutralize the basic substance first used for preparation of the above-mentioned ethylene system polymer composition water dispersing element. If an acid is added to a water dispersing element, the base used as the counter ion of the carboxyl anion will be neutralized by the acid, and a carboxyl group will serve as a hydrogen ion type with a small degree of electrolytic dissociation. For this reason, underwater self-emulsification or self-dispersibility decreases sharply, and condenses the grains of an ethylene system polymer composition.

[0127] As an acid used for neutralization, organic acids, such as inorganic acids, such as sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, and phosphoric acid, or various sulfonic acid, are used, for example. When such an acid is used, the salt formed as a result of counteraction shows water solubility. The acid used for neutralization is used in quantity that pH of an aqueous phase is usually preferably set to 2-4 six or less. The temperature of the water dispersing element at the time of neutralization is usually a room temperature grade, and may be warmed to about 60 degrees C by request. Moreover, the

concentration of aqueous dispersion has 5 to 50weight % of a desirable range, when operativity is taken into consideration.

[0128] Next, the grains and water of an ethylene system polymer composition which were condensed in this way are separated. Although the separation method in particular is not limited, methods, such as filter filtration, centrifugal separation, and floatation, are used, for example. In addition, if the centrifuge equipped with the filter is used, the same equipment can perform efficiently removal operation of water and washing operation by the hydrophilic solvent of a wet cake which is mentioned later.

[0129] Before drying the wet cake of the aggregate obtained by separating the grains and water of an ethylene system polymer composition, a hydrophilic solvent replaces and removes the moisture which remains in a wet cake by washing with a hydrophilic solvent. Thus, most moisture which remains is removable by washing a wet cake with a hydrophilic solvent. And depending on washing with a hydrophilic solvent in this way, a wet cake will not be in a dry state. Therefore, the redispersibility of particles [as opposed to an organic solvent in the grains of an ethylene system polymer composition] does not fall, without spoiling the lipophilic property which the ethylene system polymer composition originally has.

[0130] As a hydrophilic solvent, the solvent which dissolves 10weight % or more in ordinary temperature respectively is used for both of the hydrocarbon system organic solvent used as water and a re-dispersion medium here. As such a hydrophilic solvent, alcohols, ketone, and ether are used preferably. In addition, when the hydrocarbon solvent used for the re-dispersion mentioned later is a hydrophilic solvent, the hydrocarbon solvent used for re-dispersion can also be used for washing of the above-mentioned wet cake. A hydrophilic solvent is used in the particles in a wet cake, this weight, or the quantity beyond it.

[0131] Then, the wet cake washed with the hydrophilic solvent is re-distributed in a hydrocarbon solvent. Although arbitrary hydrocarbons can be used as a hydrocarbon solvent, when an ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element is used, for example as compounding agents, such as rotogravure ink, Toluene, xylene, methyl isobutyl ketone, isopropyl alcohol, etc. are desirable, and when using as compounding agents, such as offset ink, it is more desirable than the above-mentioned solvent to use the fractional-distillation solvent of n-Deccan of a high-boiling point, gas oil, or gas oil etc.

[0132] What is necessary is just to usually agitate for [10 minutes -] 300 minutes using churning equipment, in order to make a hydrocarbon solvent re-distribute the grains of an ethylene system polymer composition. By using highly efficient dispersion equipment like especially homomixer, re-dispersion can be performed more efficiently. Thus, the dispersing element (ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element) which the grains of the ethylene system polymer composition distributed in the hydrocarbon solvent is obtained by making a hydrocarbon solvent re-distribute a wet cake. Thus, in the obtained ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element, moisture content is 0 to 1.0weight % of a range especially preferably 2 or less weight % preferably 2.5 or less weight %.

[0133] In order to raise that storage stability, you may blend the dispersant or

viscosity controlling agent like an oil solubility polymer polymer or organic bentonite with this ethylene system polymer composition organic-medium dispersing element. performance ***** which had especially the abrasion resistance and blocking resistance which could use conveniently as an additive for printing ink, and were excellent in ink although such an ethylene system polymer composition organic-medium dispersing element could be used for various uses -- things are made.

[0134] Moreover, the wet cake which washed the wet cake of the aggregate obtained by separating the grains and water of the above-mentioned ethylene system polymer composition and this wet cake with the hydrophilic solvent is also as an additive for printing ink especially. performance ***** having the abrasion resistance and blocking resistance which could use conveniently and were excellent in ink -- things are made.

Solid content blends preferably the additive for printing ink concerning additive this invention for ink 0.1 to 10weight % to the whole quantity of printing ink in quantity which becomes 0.5 to 5 weight %.

[0135] When the quantity of the solid content originating in the additive for printing ink in printing ink is in above-mentioned within the limits, printing ink tends to be excellent in the balance of abrasion resistance and BUROKINGU-proof nature. As the addition method of the additive for printing ink, it can add at any process in the conventional printing ink manufacturing process. That is, you may mix and ink-ize the additive for printing ink to what could ink-ize what performed dispersion and kneading for both the pigment and the additive for printing ink on the varnish, and passed through dispersion and a kneading process.

[0136] Although the fusion kneading means which can be used for the process of this invention may use what kind of well-known method, a twin screw extruder, a uniaxial extruder, a kneader, and an alder BARI mixer can be illustrated suitably. Moreover, at the time of preparation of printing ink, it is the range which does not spoil the performance with the additive for printing ink. Usually, the various submaterials which can be used for printing ink, for example, a dispersant, You may use together an emulsifier, a surface active agent, a stabilizing agent, a wetting agent, a thickener, a frothing agent, a defoaming agent, a coagulant, a gelatinizer, an anti-settling additive, an electrification control agent, an antistatic agent, an age resistor, a softener, a plasticizer, a bulking agent, a colorant, oderant, an antitack agent, a model agent, etc.

[0137] It is limited especially for resin used as the principal component of printing ink. Although there is no **, usually A starch, dextrin, alginate, cellulose ester, Cellulose ether, polyvinyl alcohol, polyvinyl methyl ether, Water soluble resin, such as polyacrylamide, polyethylene oxide, and polyacrylate, Shellac, styrene-ized shellac, a styrene maleic resin, a rosin maleic resin, Colloidal dispersions, such as casein and its derivative, and an acrylic copolymer, Emulsions, such as acrylic resin, acrylic styrene copolymer resin, vinyl acetate system resin, styrene resin, vinyl chloride system resin, synthetic rubber latex, polyurethane, polyester, an alkyd resin, EPO pheasant ester, and rosin ester, are used.

[0138] [Effect of the Invention] The ethylene system polymer composition water dispersing element, the ethylene system polymer composition organic solvent dispersing element, and the additive for printing ink concerning this

invention can give the performance having abrasion resistance and blocking resistance excellent in ink.

[0139]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on a work example, this invention is not limited to these work examples. The measuring method of various kinds of characteristic values was performed by the following methods.

1. It investigated by making the wire gauze of 100 meshes of distributed states of a water dispersing element pass dispersion liquid.

2. Grain Size of Water Dispersing Element (Micrometer)

By micro track HRA (made by a micro track company), 50% of volume mean particle diameter was measured.

3. It measured in the PHPH meter (product made from HORIBA) of the water dispersing element.

4. Base Material Which Prints Abrasion Resistance Evaluation Water-color Ink of Water-color Ink : K Liner Paper (made by Oji Paper Co., Ltd.)
White liner paper (made by Settsu Corp.)

Water-color ink: What mixed and prepared a water varnish (Joncryl 62: Johnson polymer), pigment dispersion liquid (WS RED R-1: TOYO INK MFG.), and a binder (Joncryl 450) at a rate of 20:40:40.

[0140] The valuation method made from wear-proof: Neglect and dry for two days at ** room temperature which coats ink so that it may become the ** above-mentioned base material with 3-4 micrometers of desiccation thickness.

** rubbing tester II-proof [Gakushin-type] type (Tester Industry) use friction paper: -- CRC board load and number-of-times of friction: -- grind a 200g x 500 times ** evaluation ink coating side against the board attached to the friction block, and perform five-step evaluation by the degree which ink transferred on the board.

(Good) 5-4-3-2-1 (wrong)

Blocking-resistance valuation method: Put two sheets inside, face across the coating side of the after-desiccation ink coated paper of ** above with a glass plate, and carry a weight so that it may become 10g/cm² of load on a smooth stand. Five steps of situations when pulling apart two sheets of papers for this among homiothermal constant temperature (25 degrees C, 50%) and after 24-hour neglect are evaluated.

[0141] Situation of a printing surface (good) 5-4-3-2-1 (wrong)

[0142]

[The example 1 of manufacture] manufacture of an ethylene system polymer -- the autoclave made from stainless steel with a content volume of 2l, which fully carried out nitrogen displacement -- hexane 950ml and propene 50ml was inserted in, and hydrogen was introduced until it became 1.0kg/cm² (gage pressure). Subsequently, triisobutylaluminum after carrying out the rise in temperature of the temperature in a system to 150 degrees C 0.3 millimole, Triphenylcarbenium tetrakis (PENDA fluoro phenyl) borate 0.004 millimole, (t-butyl amide) Dimethyl (tetramethyl eta5-cyclopentadienyl) Silang titanium JIKURO light (made by sigma alto rich company) 0.02 millimole is pressed fit with ethylene. The polymerization was started. Then, by supplying only ethylene continuously, the total pressure was kept at 30kg/cm² (gage pressure), and the polymerization was performed for 20 minutes at 150

degrees C. After suspending a polymerization by adding a small amount of ethanol in a system, unreacted ethylene and propene were purged. The obtained polymer solution was dried under the 100-degree-C reduced pressure overnight.

[0143] As a result, Mn is 2,050, a propene content is 7.3mol %, a density is 920kg/m3, and crystallization temperature obtained 32.5g of ethylene propene copolymers which are 93 degrees C (this copolymer was set to "WAX-1").

[0144]

[The example 2 of manufacture] In the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer, it is hexane. 65ml was inserted in by having made 935ml and an alpha olefin component into 1-butene, and it polymerized like the example 1 of manufacture except having introduced hydrogen until it became 1.5kg/cm2 (gage pressure).

[0145] As a result, Mn is 1,900, 1-butene content is 5.6mol %, a density is 920kg/m3, and crystallization temperature obtained 37.5g of ethylene-1-butene copolymers which are 93 degrees C (this copolymer was set to "WAX2").

[0146]

[The example 3 of manufacture] In the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer, it is hexane. 80ml was inserted in by having made 920ml and an alpha olefin component into 1-hexene, and it polymerized like the example 1 of manufacture except having introduced hydrogen until it became 2.0kg/cm2 (gage pressure).

[0147] As a result, Mn is 2,100, a 1-hexene content is 3.4mol %, a density is 917kg/m3, and crystallization temperature obtained 43.2g of ethylene 1-hexene copolymers which are 93 degrees C (this copolymer was set to "WAX3").

[0148]

[The example 4 of manufacture] In the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer, it is hexane. It inserted in one time 90m by having made 910ml and an alpha olefin component into 4-methyl 1-pentene, and polymerized like the example 1 of manufacture except having introduced hydrogen until it became 2.0kg/cm2 (gage pressure).

[0149] As a result, Mn is 2,000, 4-methyl 1-pentene content is 3.7mol %, a density is 918kg/m3, and crystallization temperature obtained the ethylene and 41.2g of 4-methyl 1-pentene copolymers which are 93 degrees C (this copolymer was set to "WAX4").

[0150]

[The example 5 of manufacture] In the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer, it is hexane. 65ml was inserted in by having made 935ml and an alpha olefin component into 1-butene, and it polymerized like the example 1 of manufacture except having introduced hydrogen until it became 3.5kg/cm2 (gage pressure).

[0151] As a result, Mn is 600, 1-butene content is 5.2mol %, a density is 920kg/m3, and crystallization temperature obtained 31.2g of ethylene-1-butene copolymers which are 92 in ** (this copolymer was set to "WAX5").

[0152]

[The example 6 of manufacture] In the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer, it is hexane. 65ml

was inserted in by having made 935ml and an alpha olefin component into 1-butene, and it polymerized like the example 1 of manufacture except having introduced hydrogen until it became 1.0kg/cm² (gage pressure).

[0153] As a result, Mn is 4,000, 1-butene content is 5.7mol %, a density is 920kg/m³, and crystallization temperature obtained 38.8g of ethylene-1-butene copolymers which are 92 degrees C (this copolymer was set to "WAX6").

[0154]

[The example 7 of manufacture] It is hexane, without using propene in the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer. It polymerized like the example 1 of manufacture except having introduced 935ml and hydrogen until it became 1.0kg/cm² (gage pressure).

[0155] As a result, ethylene polymer whose Mn is 2,000, whose density is 977kg/m³ and whose crystallization temperature is 110 degrees C 38.8g was obtained (this copolymer was set to "WAX7").

[0156]

[The example 1 of comparison manufacture] Within glass autoclaves with a preparation content volume of 1.5l. of a catalyst, it is commercial anhydrous salt-sized magnesium. It is hexane about 25g. It was made to suspend at 500ml. It is ethanol, keeping this at 30 degrees C and agitating it. 92ml was dropped in 1 hour and it was made to react for further 1 hour. After the end of a reaction, diethyl aluminium mono-chloride 93ml was dropped in 1 hour and it was made to react for further 1 hour. After the end of a reaction, titanium tetrachloride 90ml is dropped, the rise in temperature of the reaction container was carried out to 80 degrees C, and it was made to react for 1 hour.

[0157] After the end of a reaction, the solid part was washed by hexane until titanium of isolation was no longer detected by decantation. Titanium concentration was made a fixed quantity by titration by having used this thing as hexane suspension, and the following experiments were presented. manufacture of an ethylene system polymer -- the autoclave made from stainless steel with a content volume of 2l. which fully carried out nitrogen displacement -- hexane 930ml and 1-butene 1 was inserted in 70m, and hydrogen was introduced until it became 20.0kg/cm² (gage pressure). Subsequently, after carrying out the rise in temperature of the temperature in a system to 170 degrees C, the polymerization was started by pressing 0.008 millimoles fit with ethylene by the titanium component atom conversion acquired with triethylaluminum 0.1 millimole, ethylaluminium sesquichloride 0.4 millimole, and the above. Then, by supplying only ethylene continuously, the total pressure was kept at 40kg/cm² (gage pressure), and the polymerization was performed for 40 minutes at 170 degrees C.

[0158] After suspending a polymerization by adding a small amount of ethanol in a system, unreacted ethylene and 1-butene were purged. The obtained polymer solution was dried under the 100-degree-C reduced pressure overnight. As a result, ethylene-1-butene copolymer whose 1-butene content Mn is 2,000 and is 5.4mol %, whose density is 917kg/m³ and whose crystallization temperature is 101 degrees C 129g was obtained (this copolymer was set to "WAX8").

[0159]

[The example 2 of comparison manufacture] In the polymerization of the example 1 of manufacture comparison manufacture of an ethylene system polymer, 150ml was inserted in by having made hexane 850ml and an alpha olefin component into 4-methyl 1-pentene, and it polymerized like the example 1 of comparison manufacture except having introduced hydrogen until it became 21.0kg/cm² (gage pressure).

[0160] As a result, Mn is 2,100, 4-methyl 1-pentene content is 3.7mol %, a density is 919kg/m³, and crystallization temperature obtained the ethylene and 99g of 4-methyl 1-pentene copolymers which are 105 degrees C (this copolymer was set to "WAX9").

[0161]

[The example 3 of comparison manufacture] Propene is not used in the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer, but it is hexane. It polymerized like the example 1 of manufacture except having introduced 1000ml and hydrogen until it became 2.5kg/cm² (gage pressure).

[0162] As a result, ethylene polymer whose Mn is 2,000, whose density is 977kg/m³ and whose crystallization temperature is 126 degrees C 34.4g was obtained (this copolymer was set to "WAX10").

[0163]

[The example 4 of comparison manufacture] in the polymerization of the example 1 of manufacture manufacture of an ethylene system polymer -- hexane 920ml and propene 80ml -- it polymerized like the example 1 of manufacture except having inserted in. As a result, ethylene propene copolymer whose propene content Mn is 1,800 and is 11.2mol %, whose density is 897kg/m³ and whose crystallization temperature is 81 degrees C 29.9g was obtained (this copolymer was set to "WAX11").

[0164]

[Table 1]

表 1

	α -オレフィン 種	α -オレフィン 含有量 (mol%)	数平均 分子量 (Mn)	密度 (D) (g/cm ³)	式 (1) の左辺	結晶化 温度 (Tc) (°C)	
WAX1	ブドウン	7.3	2050	920	94.9	93	製造例 1
WAX2	1-ブテン	5.6	1900	920	94.9	93	製造例 2
WAX3	1-ヘキセン	3.4	2100	917	93.5	93	製造例 3
WAX4	4-メチル-1- ヘンテン	3.7	2000	918	93.9	93	製造例 4
WAX5	1-ブテン	5.2	600	920	94.9	92	製造例 5
WAX6	1-ブテン	5.7	4000	920	94.9	92	製造例 6
WAX7	無し	0	2000	977	123	110	製造例 7
WAX8	1-ブテン	5.4	2000	917	93.5	101	製造 比較例 1
WAX9	4-メチル-1- ヘンテン	3.7	2100	919	94.4	105	製造 比較例 2
WAX10	無し	0	2000	977	124.9	126	製造 比較例 3
WAX11	ブドウン	11.2	1800	897	83.4	81	製造 比較例 4

[0165]

[The example 8 of manufacture] The manufacture molecular weight of a denaturation ethylene system polymer is 2,200, and a density is 0.92g/cm³. Normal chain-like polyethylene wax whose melt viscosity it has 0.5 internal double bond per 1,000 carbon atoms, and is 60cP (160 degrees C) 150g is put into the 300 cc glass containers equipped with the impeller, and is heated with an oil bath. After making it fuse, nitrogen gas was blown by the rate of flow of about 40l / hr from the glass container bottom at 150 degrees C for 30 minutes, and nitrogen displacement of the inside of a container was carried out. Next, maleic anhydride of a molten state 25g, benzoyl peroxide After 5g was dropped over 2 hours, it was made to react at 150 degrees C for 1 hour. After decompressing the bottom of churning, and the inside of a container to 5mmHg, maintaining after the end of a reaction for 1 hour and removing volatilization components, such as unreacted maleic anhydride and a benzoyl peroxide decomposition product, the generated maleic anhydride content polyethylene was picked out from the container.

[0166] As a result, an acid number is the 60 mgKOH/g-denaturation wax, intrinsic viscosity [eta] is 0.17 dl/g, and the fusing point obtained maleic anhydride modified polyethylene which is 110 degrees C (this denaturation polymer was set to "denaturation WAX1").

[0167]

[The example 9 of manufacture] the polyethylene oligomer ([eta]: -- 0.11 dl/g) manufactured by the method of the description for the synthetic example 1 of manufacture JP.2001-2731,A of a denaturation ethylene system polymer Mn: 900, Mw/Mn:1.9, the number of vinyl groups per 1,000 carbon: 10g and 100ml of 14.6-piece hexane The 500ml round bottom flask equipped with the

nitrogen purge, the capacitor, the air agitator, and the thermometer was loaded. This loaded substance was agitated, it heated at 53 degrees C, and polymer was dissolved. Subsequently 2ml of sulfuric acid was added for 5.1ml of acetic anhydride after cooling at 35 degrees C. This reaction mixture was agitated, it kept at 35 degrees C, and acetic anhydride of a 2.5ml addition and sulfuric acid of the 1ml addition were added 15 minutes afterward. Agitating this reaction mixture was continued at 35 degrees C for a total of 1 hour. Then, 4ml of methanol which dissolved in 2ml of water, 0.42g NaOH, and 1ml of methanol were added. Subsequently, overnight neglect was carried out, steam stripping was carried out continuously, overnight desiccation was carried out in the hood, and vacuum oven drying of this reaction mixture was carried out at 60 degrees C, and it was made into fixed weight. The sulfonation agent (and neutralizer) used in this example presupposed substantially that it is superfluous, in order to secure perfect sulfonation.

[0168] As a result, the amount of denaturation is a 1 mmol/g-denaturation wax, intrinsic viscosity $[\eta]$ is 0.12 dl/g, and the fusing point obtained sulfonic acid modified polyethylene which is 120 degrees C (this denaturation polymer was set to "denaturation WAX2").

[0169]

[Table 2]

表 2

	変性剤	変性量	$[\eta]$ (dl/g)	融点 (°C)	
変性 WAX1	無水マリン酸	酸価=60mgKOH/g	0.17	110	製造例 8
変性 WAX2	-S O ₃ -	1mmol/g-変性ワックス	0.12	120	製造例 9

[0170]

[The synthetic example 1] Into the 1l. autoclave equipped with the impeller, 60g and denaturation WAX1 [140g] were put, and fusion mixing of WAX1 was carried out at 140 degrees C at it. After mixing, heating was continued for further 1 hour, nitrogen was simultaneously blown by the rate of flow of 10l. / hr, bubbling was performed, and the fusion mixture was obtained. The volatile matter in 150 degrees C of the obtained fusion mixture was 0.12%.

[0171] Next, it is water to the resisting pressure homomixer of 4l. of net weight. 1500ml and potassium hydroxide 8.4g was put in, and the fusion mixture obtained above was supplied over 1 hour with the GIA pump, having heated at 140 degrees C and agitating at 5000rpm. Then, for 15 more minutes, after churning, it cooled to the room temperature and aqueous dispersion was obtained. The particulate material in the obtained aqueous dispersion was a real ball-like, and when it measured mean particle diameter, it was 0.6 micrometer. Even if it put this aqueous dispersion gently for one week, separation did not take place.

[0172]

[The synthetic examples 2-8] Aqueous dispersion was obtained by the same method as the synthetic example 1 except WAX and Denaturation WAX having been shown in Table 3. The description of the obtained aqueous dispersion was described in Table 3.

[0173]

[The examples 1-5 of comparison synthesis] WAX and Denaturation WAX should be shown in Table 3, and aqueous dispersion was obtained by the same method as the synthetic example 1 except having made the number of rotations of resisting pressure homomixer into the value shown in Table 3. The description of the obtained aqueous dispersion was described in Table 3. [0174]

[Table 3]

		合 成 例										比 較 合 成 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5		
エチレン系 重合体 (g)	WAX1	60	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	WAX2	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	WAX3	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	WAX4	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—		
	WAX5	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—		
	WAX6	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—		
	WAX7	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—		
	WAX8	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—		
	WAX9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—		
	WAX10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—		
	WAX11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—		
変性ポリシ 重合体 (g)	変性WAX1	140	—	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140		
	変性WAX2	—	140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
耐圧材料の回転数 (r.p.m.)		5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	4000	4000	5000	5000	5000		
水添加量 (ml)		1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500		
水酸化剤の 水性分散体の 体積平均粒径 (μm)		8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4		
		0.6	0.4	0.6	0.6	0.3	3.1	0.7	0.6	35	40	0.6	0.3	0.3		

[0175]

[Work example 1] The water dispersing element compounded in the synthetic example 1 was added and agitated 1% by the solid content ratio of

concentration to the aforementioned water-color ink, and it was considered as the sample. After coating this at K liner according to the aforementioned abrasion resistance valuation method and drying between two days of room temperatures, the abrasion resistance was evaluated. The result was described in Table 4.

[0176]

[Work example 2] Except having changed desiccation conditions in 120 degrees C and 20 minutes, the same evaluation as a work example 1 was performed, and abrasion resistance was evaluated. The result was described in Table 4.

[0177]

[Work examples 3-11] Except having changed, as the water dispersing element and base material to be used were described in Table 4, the same evaluation as a work example 1 was performed, and abrasion resistance was evaluated. The result was described in Table 4.

[0178]

[Comparative examples 1-6] Except having changed, as the water dispersing element and base material to be used were described in Table 4, the same evaluation as a work example 1 was performed, and abrasion resistance was evaluated. The result was described in Table 4.

[0179]

[Table 4]

表 4

	水性分散体	粒径 (μm)	基材	乾燥条件	耐摩耗性	耐ブツキナグ 性
実施例 1	合成例 1	0.6	K ライフ	室温	4~5	5
実施例 2	合成例 1	0.6	K ライフ	120°C	4~5	5
実施例 3	合成例 1	0.6	白ライフ	室温	4~5	5
実施例 4	合成例 1	0.6	白ライフ	120°C	4~5	5
実施例 5	合成例 2	0.4	K ライフ	室温	4~5	5
実施例 6	合成例 3	0.6	K ライフ	室温	4~5	5
実施例 7	合成例 4	0.6	K ライフ	室温	4~5	5
実施例 8	合成例 5	0.3	K ライフ	室温	4~5	5
実施例 9	合成例 6	3.1	K ライフ	室温	4~5	5
実施例 10	合成例 7	0.7	K ライフ	室温	5	5
実施例 11	合成例 8	0.6	K ライフ	室温	4~5	5
比較例 1	比較合成例 1	35	K ライフ	室温	1	2
比較例 2	比較合成例 2	40	K ライフ	室温	1	2
比較例 3	比較合成例 3	0.6	K ライフ	室温	4	4
比較例 4	比較合成例 3	0.6	K ライフ	120°C	4	4
比較例 5	比較合成例 4	0.3	K ライフ	室温	3	4
比較例 6	比較合成例 5	0.3	K ライフ	室温	4	2

[0180]

[The synthetic example 9] The aqueous dispersion obtained in the example 1 of manufacture synthesis of the organic solvent dispersing element was diluted with distilled water, and was used as the raw material until solid content concentration became 10 weight %. 200g of raw materials were paid to the 500 cc beaker with which the impeller was equipped. In addition, a "part" means the weight part of the additive at the time of making solid content in a raw material into 100 weight parts during the following operations.

[0181] 0.5 copy of surface active agent (polyoxyethylene nonyl phenyl ether, HLB:7.8) was added in this raw material, and it agitated at 500rpm for 10 minutes. Subsequently, 40 copies of 0.1N sulfuric acid was added in this raw material, and it agitated and neutralized at 500rpm for 10 minutes. Polymer particles condensed by this neutralization. Next, suction filtration of the condensed polymer particles was carried out using the paper filter, most moisture was removed, and the wet cake was obtained.

[0182] After adding isopropyl alcohol of 500 copies to this wet cake and carrying out churning washing on a filter, suction filtration was carried out again and the wet cake was obtained. It supplied in the beaker into which n-Deccan of this wet cake and 120 copies was put, and agitated at 500rpm for 30 minutes, and the organic solvent dispersing element which the polymer particle distributed to n-Deccan was obtained. When the obtained dispersing element was analyzed, moisture content was 0.5 weight %, solid content was 44 weight %, the mean dispersion grain size was 4 micrometers, and the residue when filtering at a 100-mesh wire gauze was 0.5 weight % per solid content.

[Translation done.]

Report Mistranslation

Japanese (whole document in PDF)